

N° D'ORDRE :

328

---

# THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS  
POUR OBTENIR LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

LIVIU MARCU

---

PREMIÈRE THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU REFORMING DU PROPANE

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

---

*Soutenues le 6 Mars 1951, devant la Commission d'examen*

MM. H. GAULT, *Président*

R. QUELET

G. CHAMPETIER

} *Examineurs*

IMPRIMERIE L'UNION TYPOGRAPHIQUE

26, Rue Jules-Guesde

VILLENEUVE-SAINT-GEORGES (S.-&-O.)

---

1955

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. A. CHATELET

## PROFESSEURS

|                                |   |                                                   |                                 |   |                                                   |
|--------------------------------|---|---------------------------------------------------|---------------------------------|---|---------------------------------------------------|
| G. JULIA .....                 | T | Analyse supérieure et Algèbre supérieure.         | ROCARD .....                    | T | Physique.                                         |
| A. DENJOY .....                | T | Théorie des fonctions.                            | H. CARTAN .....                 | T | Mathématiques (E.N.S.).                           |
| L. LUTAUD .....                | T | Géographie physique et Géologie dynamique.        | SCHAEFFER .....                 | T | Physiologie des fonctions.                        |
| E. DARMOIS .....               | T | Enseignement de Physique                          | LAFFITE .....                   | T | Chimie générale.                                  |
| H. VILLAT .....                | T | Mécanique des fluides et applications.            | FAVARD .....                    | T | Calcul des probabilités et Physique Mathématique. |
| Robert LÉVY .....              | T | Physiologie comparée.                             | COULOMB .....                   | T | Physique du Globe.                                |
| M <sup>me</sup> RAMART-LUCAS.. | T | Chimie organique.                                 | M <sup>lle</sup> COUSIN .....   | T | Biologie animale (P.C.B.).                        |
| FOCH .....                     | T | Mécanique physique et expérimentale.              | CHRÉTIEN .....                  |   | Chimie (P.C.B.).                                  |
| PAUTHENIER .....               | T | Electrotechnique générale.                        | P. DRACH .....                  |   | Zoologie.                                         |
| DE BROGLIE .....               | T | Théories physiques.                               | KASTLER .....                   |   | Physique.                                         |
| JOB .....                      | T | Chimie générale.                                  | CHATELET .....                  | T | Arithmétique et théorie des nombres.              |
| PRENANT .....                  | T | Anatomie et Histologie comparées.                 | EPHRUSSI .....                  | T | Génétique.                                        |
| COMBES .....                   | T | Physiologie végétale.                             | WURMSER .....                   | T | Biologie physico-chimique                         |
| GARNIER .....                  | T | Géométrie supérieure.                             | BAUER .....                     | T | Chimie physique.                                  |
| PÈRÈS .....                    | T | Mécanique rationnelle.                            | RIVIÈRE .....                   |   | Géologie (P.C.B.).                                |
| HACKSPILL .....                | T | Chimie générale.                                  | GAUTHERET .....                 |   | Biologie végétale (P.C.B.).                       |
| LAUGIER .....                  | T | Physiologie générale.                             | LUCAS .....                     |   | Physique.                                         |
| TOUSSAINT .....                | T | Technique Aéronautique.                           | A. THOMAS .....                 | T | Evolution des êtres organisés.                    |
| M. CURIE .....                 | T | Physique (P.C.B.).                                | ARNULF .....                    |   | Optique appliquée.                                |
| G. RIBAUD .....                | T | Hautes températures.                              | MAX MORAND .....                |   | Physique.                                         |
| CHAZY .....                    | T | Mécanique analytique et Mécanique céleste.        | SOLEILLET .....                 |   | Physique.                                         |
| CROZE .....                    | T | Physique théorique et Physique céleste.           | FORTIER .....                   | T | Mécanique expérimentale des fluides.              |
| DUPONT .....                   | T | Théories chimiques.                               | DANJON .....                    | T | Astronomie.                                       |
| VALIRON .....                  | T | Calcul différentiel et Calcul intégral.           | FROMAGEOT .....                 | T | Chimie biologique.                                |
| BARRABÉ .....                  | T | Géologie structurale et Géologie appliquée.       | LAPORTE .....                   | T | Physique générale et Radioactivité.               |
| VAVON .....                    | T | Analyse et mesures chimiques.                     | JANET .....                     |   | Mathématiques générales.                          |
| G. DARMOIS .....               | T | Calcul des probabilités et Physique mathématique. | PETIT .....                     | T | Biologie maritime.                                |
| Jacques BOURCART..             | T | Géographie physique et Géologie dynamique.        | QUENEY .....                    | T | Météorologie et dynamique atmosphérique.          |
| AUBEL .....                    | T | Chimie biologique.                                | GALLIEN .....                   |   | Biologie animale (P.C.B.).                        |
| M <sup>me</sup> JOLIO-CURIE... | T | Physique générale et Radioactivité.               | EICHHORN .....                  |   | Biologie végétale (P.C.B.).                       |
| PLANTEFOL .....                | T | Botanique.                                        | DE CUGNAC .....                 |   | Biologie végétale (P.C.B.).                       |
| CABANNES .....                 | T | Recherches physiques.                             | M <sup>lle</sup> CAUCHOIS ..... | T | Chimie-Physique.                                  |
| GRASSÉ .....                   | T | Evolution des êtres organisés.                    | THELLIER .....                  |   | Physique du Globe.                                |
| PRÉVOST .....                  | T | Chimie organique.                                 | AUDUBERT .....                  |   | Electrochimie.                                    |
| BOULIGAND .....                | T | Application de l'analyse à la Géométrie.          | L'HÉRITIER .....                |   | Génétique.                                        |
| CHAUDRON .....                 | T | Chimie appliquée.                                 | GRIVET .....                    | T | Radio Electricité.                                |
| WYART .....                    | T | Minéralogie.                                      | PONCIN .....                    |   | Mécanique des fluides.                            |
| TEISSIER .....                 | T | Zoologie.                                         | THIERY .....                    | T | Mécanique appliquée.                              |
| MANGENOT .....                 | T | Biologie végétale.                                | DUBREIL .....                   |   | Mathématiques générales.                          |
| P. AUGER .....                 | T | Physique quantique et relativité.                 | QUELET .....                    |   | Chimie (P.C.B.).                                  |
| MONNIER .....                  |   | Physiologie générale.                             | GAGNIARD .....                  |   | Géophysique appliquée.                            |
| PIVETEAU .....                 | T | Géologie.                                         | CHAMPETIER .....                |   | Chimie appliquée.                                 |
|                                |   |                                                   | CUVILLIER .....                 |   | Géologie structurale et Géologie appliquée.       |
|                                |   |                                                   | JUNG .....                      |   | Pétrographie.                                     |
|                                |   |                                                   | TRILLAT .....                   |   | Physique (P.C.B.).                                |
|                                |   |                                                   | WIEMANN .....                   |   | Chimie (P.C.B.).                                  |
|                                |   |                                                   | JACQUINOT .....                 |   | Physique (P.C.B.).                                |
|                                |   |                                                   | VASSY .....                     |   | Physique de l'atmosphère.                         |
|                                |   |                                                   | DESTOUCHES .....                |   | Théories physiques.                               |
|                                |   |                                                   | M. PRUVOST .....                | T | Géologie.                                         |

Secrétaire ..... Ch. MONIER

N° D'ORDRE :  
328

---

# THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS  
POUR OBTENIR LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

LIVIU MARCU

---

PREMIÈRE THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU REFORMING DU PROPANE

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

---

*Soutenues le 6 Mars 1951, devant la Commission d'examen*

MM. H. GAULT, *Président*

R. QUELET  
G. CHAMPETIER } *Examineurs*

---

IMPRIMERIE L'UNION TYPOGRAPHIQUE

26, Rue Jules-Guesde  
VILLENEUVE-SAINT-GEORGES (S.-&-O.)

---

1955



A MON MAITRE  
MONSIEUR HENRY GAULT  
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris  
*Hommage de respectueuse et profonde gratitude*

A MES CHERS PARENTS  
*Témoignage d'affection et de vive reconnaissance*



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41553821\\_0042](https://archive.org/details/IA41553821_0042)

*Le présent travail a été effectué dans le laboratoire du « Centre d'Etudes et de Recherches de Chimie organique appliquée » (C.N.R.S.), sous la direction de M. H. GAULT, Professeur à la Sorbonne et Directeur de ce Centre.*

*Nous tenons à témoigner ici à notre Maître nos sentiments de profonde reconnaissance d'avoir bien voulu nous accepter parmi ses collaborateurs et à le remercier respectueusement des précieux conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer et de la bienveillance avec laquelle il a dirigé notre travail.*

*Nous nous permettons aussi d'adresser nos remerciements à MM. les Professeurs R. QUELET et G. CHAMPETIER pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie du jury de notre thèse.*

*Notre gratitude va aussi au Centre National de la Recherche Scientifique qui nous a accueilli parmi ses chercheurs en nous permettant ainsi de mener à bien ces recherches.*

*Nous remercions également la Direction des Etudes et Recherches de « Gaz de France » qui a mis à notre disposition une partie de l'appareillage utilisé et nous a fourni la matière première nécessaire à notre travail.*

*Nous adressons nos chaleureux remerciements à MM. les Ingénieurs R. RITTER et B. BLOURI pour leur précieuse collaboration.*

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU REFORMING DU PROPANE

## PREMIÈRE PARTIE

### GÉNÉRALITÉS

#### INTRODUCTION

Au cours des dernières années, le problème du reforming des hydrocarbures gazeux en  $C_3$  et  $C_4$  ou des mélanges commerciaux de ces hydrocarbures a attiré et retenu particulièrement l'attention des chercheurs et des techniciens de l'industrie gazière.

Pour faire face aux demandes accrues de gaz domestique pendant les « périodes de pointe », on a considéré en effet comme avantageux de produire le supplément de gaz nécessaire par le reforming de ces hydrocarbures.

Des recherches systématiques sur le reforming ont été instituées aux Etats-Unis en janvier 1945 par le « Gas Production Research Committee ». Ces recherches, qui font l'objet d'une série de rapports publiés par l'« American Gas Association », ont abouti à la mise au point d'un procédé de reforming thermique et catalytique des hydrocarbures gazeux en  $C_3$  et  $C_4$  par conversion à l'aide de vapeur d'eau dans un appareil de type tubulaire, chauffé extérieurement.

Compte tenu des résultats obtenus par les chercheurs américains, nous nous sommes attachés à l'étude du reforming thermique et catalytique du « propane commercial », sans addition de vapeur d'eau, en utilisant un appareil tubulaire chauffé intérieurement (appareil de M. le professeur H. Gault).

Nous avons considéré que le choix de ce procédé de reforming, basé sur le cracking par chauff-

fage interne, présente des avantages indéniables aussi bien du point de vue de la simplification du travail au laboratoire que du point de vue d'une éventuelle application industrielle.

Il nous a paru indispensable, compte tenu du procédé de *reforming par chauffage interne* utilisé au cours de notre travail, de faire tout d'abord le point de l'essentiel des connaissances actuelles sur la pyrolyse et sur la combustion des hydrocarbures et de rappeler les recherches effectuées récemment aux Etats-Unis sur le reforming des hydrocarbures gazeux en  $C_3$  et  $C_4$ .

#### LA PYROLYSE DES HYDROCARBURES

Ainsi que tous les autres composés organiques, les hydrocarbures, tout au moins les hydrocarbures acycliques, ne sont stables qu'à des températures relativement basses. Chauffés à des températures suffisamment élevées, ils se dissocient en carbone et hydrogène. Cette décomposition ne s'effectue pas directement; elle suppose une série de transformations intermédiaires qui donnent naissance à d'autres hydrocarbures ayant une stabilité thermique relative plus grande. La pyrolyse devient ainsi une source de nouveaux hydrocarbures et trouve, de ce fait, un vaste champ d'application dans l'industrie.

L'action de la chaleur sur les hydrocarbures ne provoque pas seulement la rupture des molécules,

avec formation d'hydrocarbures plus légers que les termes initiaux, mais détermine de nouveaux enchainements carbonés conduisant ainsi à la formation d'hydrocarbures à chaîne plus longue.

Les réactions de dégradation thermique ont donc un caractère de grande multiplicité et donnent naissance à des mélanges très complexes. De ce fait, on ne connaît avec exactitude que les produits de pyrolyse des hydrocarbures les plus simples.

Une autre complication des réactions de dégradation thermique des composés hydrocarbonés résulte du fait que les hydrocarbures nouvellement formés peuvent subir à leur tour une décomposition donnant naissance à d'autres hydrocarbures qui se trouvent, eux aussi, mélangés avec les produits de décomposition primaires. Il faut donc distinguer entre les *produits de décomposition primaires*, qui proviennent directement des hydrocarbures primitifs et les *produits secondaires*, résultant de la décomposition des produits primaires.

Les facteurs qui interviennent dans les réactions de pyrolyse des hydrocarbures sont, en premier lieu, la *température* et la *durée du chauffage*. Entre ces deux facteurs, il existe une corrélation : plus la durée du chauffage est courte, plus la température doit être élevée pour que l'effet de la pyrolyse soit le même. L'action prolongée de la chaleur favorise, d'autre part, les réactions secondaires.

Un autre facteur qui peut intervenir dans les réactions de décomposition thermique des hydrocarbures est la *pression*, qui agit moins sur les réactions de rupture des molécules (réactions monomoléculaires), que sur les réactions de synthèse (réactions bimoléculaires).

Les vitesses des réactions de pyrolyse peuvent être également modifiées par des agents catalytiques et notamment par des catalyseurs métalliques. On sait à quel point la pyrolyse d'un hydrocarbure peut être influencée par la nature même de la surface intérieure du récipient ou du tube réacteur : dans des récipients de fer ou, surtout de nickel, la « carbonisation » est très poussée et presque toujours accompagnée d'une forte formation d'hydrogène et de méthane, ces métaux provoquant des réactions hétérogènes, de surface. Le verre, le quartz et, parmi les métaux, le chrome ou les aciers riches en chrome ne donnent pas lieu à ces réactions de surface. Dans des récipients fabriqués avec ces matériaux ont lieu uniquement des réactions de pyrolyse homogènes.

## I. — ACTION DE LA CHALEUR ET DES CATALYSEURS SUR LES DIFFÉRENTES CLASSES D'HYDROCARBURES

### 1. — HYDROCARBURES SATURÉS (PARAFFINES)

La stabilité thermique des paraffines varie avec les dimensions de la molécule.

Dans une molécule de paraffine, on retrouve deux genres de liaisons : la liaison C — C et la liaison C — H. La rupture de la liaison C — C nécessite l'apport de 71 000 calories environ par molécule-gramme, tandis que pour rompre la liaison C — H il faut fournir à la molécule-gramme une quantité d'environ 93 300 calories [1], [2], [3].

Malgré cette différence de stabilité entre les deux genres de liaisons, on a toujours constaté que la rupture des liaisons C — C et C — H se produit simultanément, en proportions variables selon les différentes conditions opératoires.

La dégradation thermique des hydrocarbures saturés provoque la formation de produits variables avec la température : presque toujours du carbone et de l'hydrogène, souvent des hydrocarbures saturés inférieurs, des oléfines et dioléfines et, dans certains cas, des hydrocarbures acétyléniques et aromatiques.

La durée du chauffage accroît la décomposition et la présence de catalyseurs abaisse la température nécessaire à la pyrolyse.

Nous relaterons ici, à titre d'exemple, quelques-unes des très nombreuses observations faites sur la pyrolyse des hydrocarbures paraffiniques.

#### a) Méthane

*Cracking thermique.* — Le méthane représente un cas particulier parce qu'il est le plus stable des hydrocarbures saturés. Il ne comporte que des liaisons C — H.

Des calculs sur la stabilité thermodynamique des paraffines ont permis de tirer la conclusion que le méthane est « le seul hydrocarbure stable au-dessus de 260° » [4].

Le maintien du méthane à une température de 480° pendant six jours ne donne lieu à aucune décomposition [5]. Sa dégradation ne commence qu'à 683° [6]. Elle peut produire du carbone, de l'hydrogène et d'autres hydrocarbures (éthane, oléfines, dioléfines, acétylène et hydrocarbures aromatiques), selon les conditions expérimentales [7].

Chauffé dans l'intervalle de températures de

785° à 980°, dans des récipients de porcelaine, le méthane se dissocie en donnant naissance uniquement à du carbone et de l'hydrogène, si sa concentration dans le mélange gazeux ne dépasse pas 60 %. Au-dessus de cette concentration, il apparaît aussi des produits non-saturés [8].

L'étude de la réaction réversible  $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$ , à la pression atmosphérique et à des températures allant de 600° à 1 000° est illustrée par le tableau suivant :

| TEMP. ° C | H <sub>2</sub> PRODUIT % | TEMP. ° C | H <sub>2</sub> PRODUIT % |
|-----------|--------------------------|-----------|--------------------------|
| 600       | 0,2                      | 850       | 3,4                      |
| 650       | 0,6                      | 900       | 14,7                     |
| 700       | 0,9                      | 950       | 22,1                     |
| 750       | 1,6                      | 1 000     | 37,5                     |
| 800       | 2,1                      |           |                          |

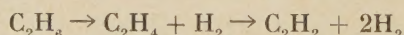
(Ces résultats ont été obtenus en chauffant le méthane pendant dix minutes dans un tube de silice) [9].

La conversion complète du méthane en ses éléments a fait l'objet des travaux de Padovani [10], le chauffage du méthane à 1 050°-1 250°, pendant 18-24 heures, provoquant la dissociation de 90 % de cet hydrocarbure en hydrogène et carbone.

Le carbone ainsi formé est lustré, d'apparence métallique, à l'inverse du carbone friable qui résulte de la dissociation thermique de l'éthane, de l'éthylène ou de l'acétylène. D'après Bone et Coward [8], la décomposition du méthane serait un phénomène de surface, tandis que celle de l'éthane, de l'éthylène et de l'acétylène se produirait dans la masse même de ces gaz. La haute température à laquelle se dissocie le méthane expliquerait l'aspect métallique du dépôt de carbone formé.

Passé à l'intérieur de tubes de quartz chauffés à 1 000°-1 200°, à une vitesse permettant de s'contacts très brefs (0,3 seconde), le méthane se dissocie en donnant naissance, en dehors de carbone et d'hydrogène, à de l'éthane, de l'éthylène, du butadiène, de l'acétylène, du benzène et à d'autres hydrocarbures aromatiques homologues ou polynucéaires [11].

L'éthylène est le produit prédominant si la durée du chauffage est extrêmement réduite. La prolongation de celui-ci se traduit par l'augmentation du pourcentage d'acétylène, ce qui indiquerait la séquence des deux réactions suivantes :



Si la durée du chauffage augmente encore, il se

forme aussi des hydrocarbures aromatiques. Ces derniers proviennent, par le jeu des réactions secondaires, soit de l'acétylène, soit de l'éthylène [12].

À des températures encore plus élevées (au-dessus de 1 500°), le produit presque exclusif de la décomposition du méthane est l'acétylène.

Un procédé allemand assez récent permet l'obtention de l'acétylène, avec un rendement de 36 %, par cracking thermique du méthane à 1 400°-1 600° sous une pression de 0,1 atmosphère [13].

Un très bref contact avec une spirale de tungstène, portée à des températures allant de 2 200°-3 000°, sous une pression de 50 mm de mercure, provoque la conversion de 35-67 % du méthane en acétylène [14].

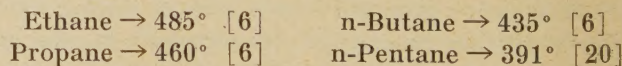
*Cracking catalytique.* — En présence de certains catalyseurs métalliques, la stabilité du méthane est affaiblie et sa dissociation commence à des températures plus basses : à 250° en présence de palladium [15], à 320° sur le nickel [16], à 350° sur le fer [17].

L'aluminium en poudre provoque une décomposition totale du méthane au voisinage du point de fusion de ce métal (659°) [18].

Les recherches sur la dissociation catalytique du méthane sont très nombreuses. Nous citerons seulement celles de Slater [19] : elles ont montré que, à côté des catalyseurs positifs, qui élèvent le degré de dissociation du méthane (tels le cuivre, la chaux, le carborundum, le graphite, le charbon de bois, le fer), d'autres matières de contact (alumine, magnésie, silice), agissent comme catalyseurs négatifs en abaissant le degré de cette dissociation.

#### b) Homologues du méthane

*Cracking thermique.* — Les paraffines à deux ou plusieurs atomes de carbone commencent à se décomposer à des températures beaucoup plus basses que le méthane et d'autant plus basses que leur molécule est plus longue.



Dans le cas de l'hexane, on a observé la décomposition uniquement à 600°, mais il est très probable qu'elle commence à une température inférieure.

L'heptane se dissocie vers 400° [21], l'octane à 485° [22] et l'hexadécane à 470° [23].

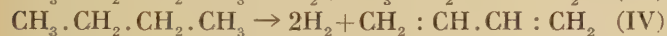
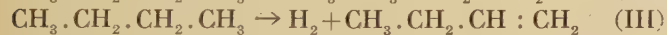
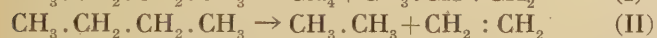
Les réactions primaires qui se produisent dans la pyrolyse de ces hydrocarbures sont : la rupture d'une liaison C — C avec formation d'une paraffine

et d'une oléfine, plus courtes, et la *déhydrogénation* [24], [25], [26].

*Ethane.* — La décomposition thermique de l'éthane à 700° s'effectue conformément à la réaction  $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$ . A cette température, 90 % de l'éthane se dissocient. La proportion de l'hydrogène augmente continuellement avec la température; celle de l'éthylène augmente jusqu'à 750° (24,3 %) et diminue ensuite. Les mélanges résultant de la pyrolyse de l'éthane à 750°, 800° et 850° renferment aussi des oléfines supérieures, du butadiène et de l'acétylène [6].

*Propane.* — Le propane craqué à 700° donne naissance à du méthane et de l'éthylène : 60 % de cet hydrocarbure se dissocient d'après la réaction :  $C_3H_8 \rightarrow CH_4 + C_2H_4$  et 35-39 % suivant la réaction :  $C_3H_8 \rightarrow H_2 + C_3H_6$ . Les gaz de cracking renferment, en outre, des oléfines supérieures et de l'acétylène. A 750°, 800° et 850°, la présence du butadiène dans ces gaz a été aussi observée [6].

*n-Butane.* — Le n-Butane se dissocie à 600° avec formation de méthane, d'éthane, d'éthylène, de propylène, de butylène, de butadiène et d'hydrogène. Les réaction d'après lesquelles s'effectue cette dissociation sont :



Sur 100 molécules de n-butane, 55 se dissocient suivant (I), 40 suivant (II) et 5 seulement suivant (III) et (IV) [25].

A des températures supérieures à 650°, on retrouve dans les gaz de cracking, en dehors des produits déjà énumérés, de l'acétylène, des oléfines supérieures et des hydrocarbures aromatiques [6].

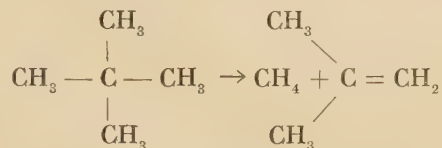
*Isobutane.* — L'isobutane craqué à 600° donne les mêmes produits que le n-butane; la quantité d'hydrogène résultant du cracking de l'isobutane est, cependant, plus forte [25].

*Pentane normal.* — La décomposition thermique du n-pentane, entre 600° et 850°, donne naissance à des mélanges gazeux semblables à ceux obtenus par le cracking du butane. Le constituant principal de ces gaz est le méthane. La proportion de l'éthylène atteint son maximum à 750°, celle de l'hydrogène augmente continuellement avec l'élévation de la température [6].

*Isopentane.* — Les gaz obtenus par la pyrolyse de l'isopentane à 600° renferment 40 % d'hydrocarbures non saturés et ont la composition sui-

vante (en volume) : hydrogène 6 %, méthane 30 %, éthane 23 %, pentane 1 %, propylène 15 %, butylène 20 %, pentène 4 %, butadiène et pentadiène 1 % [27].

*Néopentane.* — Le néopentane se décompose presque quantitativement à 575° conformément à la réaction suivante [28] :



*Hexane.* — La dissociation de l'hexane à des températures supérieures à 600° est accompagnée de la production de fortes quantités d'hydrogène, méthane, éthane, éthylène, propylène, 1-butène, pentène et de proportions relativement plus faibles de propane, isobutylène, butane, pentane et hexène. Du benzène, du naphthalène, du butadiène, de l'acétylène (traces) et du carbone se forment aussi par cracking de cet hydrocarbure [29].

*Cracking catalytique.* — Ainsi que pour le méthane, les catalyseurs métalliques diminuent la stabilité de la molécule de ses homologues supérieurs dont la décomposition commence, de ce fait, à des températures plus basses.

*Ethane.* — L'éthane, en présence de nickel réduit, se dissocie lentement à partir de 325° avec formation de méthane, de carbone et d'hydrogène [16].

Un catalyseur au nickel (15 %) sur support de kieselguhr, provoque la décomposition quantitative de l'éthane à 182° d'après la réaction [30] :



Le magnésium provoque une destruction de 95 % de l'éthane à 600°, tandis que le platine ne donne lieu qu'à une dissociation de 70-80 % [31].

En contact avec des matières réfractaires, de la pierre ponce ou du fer, la dissociation de l'éthane est totale à 725° [32].

Le cracking de l'éthane dans l'intervalle de températures de 1700°-1900° F (926°-1036° C), en présence d'un catalyseur de cuivre produit surtout de l'hydrogène et de l'éthylène. Il se forme aussi de l'acétylène et du butadiène. La concentration de l'éthylène dans les gaz de cracking atteint son maximum (37 %) à 1800° F (982° C), température à laquelle 83 % de l'éthane sont décomposés [33].

*Propane.* — Le propane, en présence de nickel finement divisé, se dissocie au-dessus de 200° et

donne du méthane et du carbone. A 300°, la décomposition s'accélère et s'effectue avec production de carbone, méthane et hydrogène [24].

Le passage du propane à 600°-800° à travers une masse catalytique constituée par des granules de carbure de calcium ou de pierre ponce imprégnée de molybdène provoque la dissociation de cet hydrocarbure sans aucune formation de carbone [34].

En présence d'un catalyseur à base de cuivre sur support de pierre ponce, la dissociation du propane à 500° conduit à la formation prépondérante de propylène. De faibles proportions de méthane et d'éthylène sont aussi produites. La prolongation du temps de contact augmente les proportions de ces deux derniers hydrocarbures [35].

*Butane normal.* — Le cracking du n-butane à des températures allant de 350° à 500°, en présence d'un catalyseur au chrome, donne lieu à la formation d'hydrogène, de n-butène et à de faibles quantités de butadiène [36].

*Isobutane.* — L'isobutane dissocié dans les mêmes conditions produit de l'hydrogène et de l'isobutène [35].

*Pentane normal.* — Le n-pentane pyrogéné sur du nickel réduit à 350°-400° se dissocie en ses homologues inférieurs, dont surtout le méthane, avec dépôt de carbone [16].

*Hexane.* — Le noir de palladium provoque une faible déhydrogénation de l'hexane à 300°. La dissociation de cet hydrocarbure à 400°, en présence de nickel, engendre de fortes proportions de méthane [37].

## 2. — CYCLOPARAFFINÈS

D'après les transformations que subissent les cycloparaffines sous l'action de la chaleur, nous pouvons les classer en deux groupes distincts :

a) Cycloparaffines à cycle de 6 atomes de carbone.

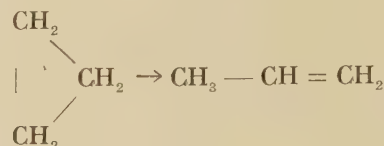
b) Cycloparaffines dont le cycle contient moins ou plus de 6 atomes de carbone.

Dans le cas des cycloparaffines appartenant au premier groupe (a), la chaleur provoque surtout la *déhydrogénation du cycle* (avec formation d'hydrocarbures cycliques non saturés ou aromatiques) et la *rupture* ou la *déhydrogénation* des chaînes latérales. La rupture du cycle même intervient beaucoup plus rarement.

L'action que la chaleur exerce sur les cycloparaffines classées dans le groupe (b) se traduit généralement par la *rupture du cycle*, donnant naissance à des oléfines, aussi bien que par la

*rupture* et la *déhydrogénation* des chaînes latérales. Des réactions de *déhydrogénation du cycle*, moins fréquentes, peuvent aussi avoir lieu [38].

*Cyclopropane.* — Le cyclopropane, par passage dans un tube chauffé au rouge, s'isomérise [39] d'après la réaction :



A 370°-385°, il ne se forme que des traces de propylène [40], tandis qu'à 500° l'isomérisation est presque totale [41].

A plus haute température, il se forme du méthane, de l'hydrogène et du carbone.

Un catalyseur à base de fer provoque à 100° l'isomérisation du cyclopropane en propylène [42].

Le noir de platine transforme lentement, à la température ordinaire, le cyclopropane en propylène. A 100°, la vitesse de cette transformation augmente notablement [43].

En présence d'hydrogène et d'oxyde de cuivre, l'isomérisation du cyclopropane en propylène s'effectue à 300° avec un rendement de 40 %. A la même température, dans un tube de fer, l'isomérisation est totale [44].

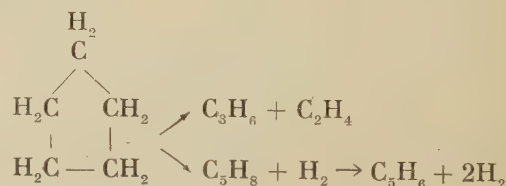
*Méthylcyclopropane.* — Le méthylcyclopropane, par passage sur de l'alumine à 400-450°, conduit, comme produit principal, au butylène-2. Il se forme aussi une petite quantité de méthyl-2-propylène [45].

*Diméthyl-1-1-cyclopropane.* — Le diméthyl-1-1-cyclopropane s'isomérise, en présence d'alumine à 340-345°, en méthyl-2-butylène-2 [46].

*Cyclobutane.* — Le cyclobutane, au contact d'un catalyseur à base de nickel, à 80°-200° en présence d'hydrogène, se transforme en n-butane [47].

*Méthylcyclobutane.* — Le méthylcyclobutane, dissocié à 300°-400° en présence d'un catalyseur d'alumine, donne naissance à un mélange de pentène-2, méthyl-3-butylène-1, méthyl-2-butylène-1, ainsi qu'à certains polymères non saturés [48].

*Cyclopentane.* — Le cyclopentane passant dans un tube de silice à 575° subit des réactions de déhydrogénation et de rupture du cycle [49]. Ces réactions peuvent être représentées comme suit :



La pyrolyse du cyclopentane à 650° produit des gaz contenant 70 % d'hydrocarbures non saturés (surtout de l'éthylène et du propylène). A 730°, le pourcentage de ces hydrocarbures non saturés s'abaisse à 55,8 % [50].

*Méthylcyclopentane.* — Dans le cas de la décomposition thermique du méthylcyclopentane la teneur des gaz de cracking en propylène se trouve augmentée. De l'isobutylène a été aussi identifié dans ces gaz [50].

*Cyclohexane et méthylcyclohexane.* — La pyrolyse du cyclohexane et du méthylcyclohexane à 490°-510° dans un récipient rempli de plateaux de porcelaine [51] donne lieu à la formation de gaz dont la composition est reproduite dans le tableau suivant :

| COMPOSITION DES GAZ (%)               | CYCLOHEXANE | MÉTHYLCYCLOHEXANE |
|---------------------------------------|-------------|-------------------|
| Benzène et oléfines supérieures ..... | 26,1        | 12,8              |
| Acétylène .....                       | 0,2         | traces            |
| Ethylène .....                        | 8,5         | 10,6              |
| Hydrogène .....                       | 40,3        | 42,1              |
| Méthane .....                         | 3,0         | 22,5              |
| Ethane .....                          | 21,9        | 12,0              |

En présence de nickel, à 270°-280°, le cyclohexane se dissocie d'après la réaction suivante [16] :



En présence d'un catalyseur à base de nickel-alumine, à 350°, le cyclohexane donne naissance à un mélange de benzène et de toluène ainsi qu'à du méthane et de l'hydrogène [52].

Le méthylcyclohexane est décomposé lentement par le nickel à 240° avec formation de toluène, de benzène et de produits gazeux.

La vitesse de réaction augmente sensiblement à 275°. Les gaz de cracking ainsi formés contiennent 21,8 % d'hydrogène et 78,2 % de méthane [16].

*Ethylcyclohexane.* — L'éthylcyclohexane se dissocie lentement à 280°-400° en présence de nickel, avec formation de toluène et d'éthylbenzène, ainsi que de gaz ayant une teneur en méthane de 83 % et en hydrogène de 17 % [16].

*Cycloheptane.* — Le passage du cycloheptane sur un catalyseur au nickel, à 230° en présence d'hydrogène, donne lieu à son isomérisation en méthylcyclohexane [53].

### 3. — HYDROCARBURES ACYCLIQUES ÉTHYLÉNIQUES

Les transformations que subissent les oléfines

sous l'influence de la chaleur sont : la *polymérisation*, l'*isomérisation* et la *dissociation*. c'est-à-dire la rupture de la chaîne hydrocarbonée.

*Polymérisation.* — Les monooléfines inférieures se polymérisent, même à des températures relativement basses (aux environs de 300°), si l'action de la chaleur s'exerce pendant un temps suffisant. Pour que la polymérisation produise son effet maximum, une température de 810° est nécessaire pour l'éthylène, de 790° pour le propylène, de 775° pour le butylène-1 et de 775° pour le butylène-2 [54].

*Isomérisation.* — L'isomérisation des butylènes-1 et -2 a lieu à 600°-650° tandis que les pentènes-1 et -2 s'isomérisent à 550°-600° [55].

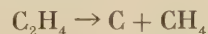
*Dissociation.* — La dissociation thermique des oléfines est plus aisée que celles des paraffines, car elle se produit à des températures inférieures à celles nécessaires pour la dégradation des termes correspondants de la série saturée.

*Ethylène.* — L'éthylène résiste à la chaleur jusqu'à 400° environ [54]. L'étude de l'action de la chaleur sur l'éthylène [56] aboutit aux conclusions suivantes :

1° A des températures peu élevées, la première modification qui se manifeste est la polymérisation de l'éthylène en butylène-1. Le prolongement du chauffage provoque la déhydrogénation de ce dernier hydrocarbure avec formation de butadiène. L'hydrogène ainsi libéré se fixe sur une partie de l'éthylène restant pour donner de l'éthane.

2° Dans l'intervalle de températures de 600°-700°, le butylène formé au cours des réactions primaires, subit une décomposition secondaire produisant du méthane et du propylène. Des produits de condensation, liquides et solides, se forment aussi (benzène, toluène, cyclohexane, etc.).

3° Au-dessus de 700° la réaction qui prédomine est la rupture de la liaison C = C :



En présence de nickel, à 300°, l'éthylène donne du méthane, de l'éthane et de l'hydrogène.

Le cobalt et le fer sont bien moins actifs; le cuivre réduit et la mousse de platine ou de palladium n'exercent aucune action appréciable au-dessous de 400° [57].

L'éthylène est dissocié quantitativement en carbone et hydrogène par passage sur aluminium à 659° [18].

Une partie du carbone se combine avec l'aluminium pour former un carbure d'aluminium.

La dissociation de l'éthylène en carbone et hydrogène est provoquée aussi par le magnésium en poudre, chauffé au rouge [58]. Pratiquement, tout le carbone qui résulte de cette dissociation se combine avec le métal pour former du carbure.

L'éthylène est polymérisé par le chlorure de zinc à 275° et sous une pression de 70 atmosphères. La polymérisation produit d'abord du butylène-1 et, ensuite, des hydrocarbures  $C_nH_{2n}$  supérieurs [59].

La polymérisation de l'éthylène en hydrocarbures supérieurs appartenant à la série  $C_nH_{2n}$  peut être réalisée aussi par chauffage dans un tube fermé à 400-450°, en présence de fer ou de cuivre; à très haute température il se forme, en grande proportion, de l'hydrogène, de l'éthane et du méthane [60].

*Propylène.* — La dissociation du propylène commencerait d'après certains auteurs vers 375° [54], tandis que, d'après d'autres, cet hydrocarbure resterait inaltéré jusqu'à 500° [41].

Chauffé à 575° pendant 4 minutes dans un récipient de silice, le propylène donne un mélange de méthane (10,7 %), éthane (1,9 %), propane (3,0 %), éthylène (8,0 %), propylène (68,9 %), butylène (2,8 %) et hydrocarbures « supérieurs » (2,6 %) [24].

Au contact du nickel réduit, la dégradation du propylène débute à 210°, pour être très nette à 350°. Il se forme un mélange gazeux contenant de l'éthylène, de l'éthane, du propylène et de l'hydrogène [61].

Si l'on dirige un courant de propylène sur un gel de silice à 650°, on obtient un mélange liquide d'oléfines inférieures et un goudron contenant du benzène, du toluène, du m-xylène, du naphthalène et de l'anthracène [62].

*Butylène (butène).* — Le butylène-1 (butène-1) résiste à la chaleur jusque vers 350° tandis que le butylène-2 (butène-2) commence à se dissocier vers 375° [54].

Le butylène-1 chauffé à 600° se dissocie relativement peu en donnant du méthane, du propylène, de l'éthylène, de l'éthane et très peu de butadiène et d'hydrogène. A 900°, la dissociation de cet hydrocarbure est presque totale. Elle produit de fortes quantités de méthane et d'hydrogène ainsi que de l'éthane, de l'éthylène et du carbone [54].

En présence de nickel, le « butylène » se décompose presque quantitativement à 350° en méthane et hydrogène. Il se forme aussi un peu de carbone, d'éthylène et de propylène [63].

*Isobutylène (isobutène).* — L'isobutylène (iso-

butène) est une des rares oléfines dont la résistance à la chaleur soit comparable à celle de l'hydrocarbure correspondant de la série paraffinique. Chauffé à 600° pendant 18 secondes, 1,2 % seulement de l'isobutylène se décompose. Un chauffage de 198 secondes à 600° provoque la dissociation de 20 % de cette isooléfine. Notons que, comparativement, 20-25 % d'isobutane se dégradent par un chauffage de 24-26 secondes à 600° [64].

En présence de graphite, à 500°, l'isobutylène donne naissance à des hydrocarbures gazeux saturés, du propylène (propène) et de l'hydrogène [65].

Par passage dans des tubes remplis de catalyseurs à base de fer et de nickel respectivement à 600° et 700°, l'isobutylène produit des mélanges gazeux contenant de l'hydrogène, du méthane, de l'éthane, de l'éthylène, du propylène et de l'isobutylène non attaqué [66].

*Pentène.* — La décomposition du pentène-2 à 778°-850° en présence de vapeur d'eau engendre des quantités appréciables de butadiène ainsi que des proportions moins importantes de pentadiène.

*Triméthyléthylène.* — Le triméthyléthylène, dans les mêmes conditions, donne surtout de l'isoprène et du butylène, à côté de quantités plus faibles de butadiène [67].

#### 4. — HYDROCARBURES ACÉTYLÉNIQUES

A l'exception du premier terme de la série, nos connaissances actuelles relatives à l'action de la chaleur sur les hydrocarbures acétyléniques sont très limitées.

*Acétylène.* — Les premières recherches systématiques sur le comportement de l'acétylène vis-à-vis de la chaleur ont été effectuées par Berthelot [68] qui a constaté la polymérisation de cet hydrocarbure en benzène.

Après 20 heures de passage dans un tube de verre d'Iéna rempli de fragments de porcelaine poreuse et maintenu à 480-500°, 48 % de l'acétylène sont polymérisés, 39 % sont décomposés en carbone et hydrogène et le reste est transformé en méthane, éthane et éthylène [8].

Il semble que la température optimum pour que la polymérisation de l'acétylène ne soit accompagnée que d'une faible décomposition en carbone et hydrogène se situe aux environs de 650°. Après 8 heures et demie de chauffage à 650°, 68 % de l'acétylène sont polymérisés, 30 % décomposés en carbone et hydrogène et 10 % donnent des produits d'hydrogénation [8].

Le rendement de la polymérisation peut même atteindre 90 % si l'on chauffe un mélange d'acétylène avec des gaz inertes à 630° en refroidissant ensuite rapidement les produits obtenus. Cette technique éviterait toute formation de charbon et de goudron [69].

A 800°, la réaction prédominante est la dissociation de la molécule d'acétylène, avec formation de fortes quantités de méthane [8].

Le chauffage de l'acétylène à des températures voisines de 3 000° donne lieu à la formation d'un dépôt de charbon graphitique [70].

Par passage sur du nickel réduit, à 180°, l'acétylène donne naissance à des hydrocarbures saturés liquides, du méthane, de l'hydrogène, de l'éthylène et des hydrocarbures benzéniques [71].

Le seul produit identifié après le passage de l'acétylène sur du cobalt, à 300°, est le méthane [72].

L'aluminium au rouge provoque la décomposition de l'acétylène en carbone et hydrogène [18].

En faisant passer de l'acétylène sur de la mousse de platine, sur du fer, du cobalt ou du nickel très divisés, on constate un dégagement de chaleur qui porte ces métaux à l'incandescence et amorce la polymérisation et la décomposition de l'hydrocarbure : il se forme du carbone, de l'hydrogène et un peu d'hydrocarbures aromatiques [73].

Le passage de l'acétylène à travers un tube rempli de cuivre « spongieux » chauffé au-dessus de 225° a pour conséquence la formation d'un dépôt brun, volumineux, qui obstrue entièrement le tube [74], [75].

Ce dépôt est constitué par du « cuprène », polymère de composition et structure indéterminées, qui est vraisemblablement de nature aromatique [76].

Le charbon de bois activé polymérise l'acétylène à 640-650° avec formation de benzène (50 %) et d'autres hydrocarbures aromatiques [77].

En présence de carbone à 725°, l'acétylène serait décomposé quantitativement en ses éléments [32].

## 5. — HYDROCARBURES AROMATIQUES

L'action de la chaleur sur les hydrocarbures aromatiques peut se traduire par la rupture des liaisons C—H ou C—C.

Dans le premier cas la scission peut intervenir :

- 1° dans le noyau aromatique,
- 2° dans la chaîne latérale,
- 3° à la fois dans le cycle et dans la chaîne latérale.

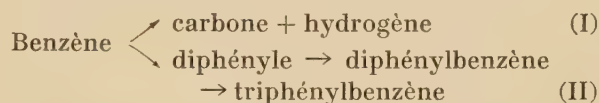
Les ruptures de liaisons C—C peuvent avoir lieu :

- 1° dans la chaîne latérale,
- 2° entre la chaîne latérale et le cycle aromatique,
- 3° à la fois dans la chaîne latérale et entre celle-ci et le cycle aromatique,
- 4° dans le noyau aromatique [78].

En raison de la stabilité du noyau aromatique, les scissions des liaisons C=C du noyau sont beaucoup moins faciles que celles qui affectent les liaisons C—H [79].

*Benzène.* — Le benzène n'est pas très sensible à l'action de la chaleur au-dessous de 500°. A 500°, on a constaté la formation d'un peu de diphenyle.

A des températures allant de 600° à 800°, la décomposition du benzène donne lieu aux transformations suivantes [80] :



Au-dessous de 750°, la vitesse de la réaction (II) est plus grande que celle de la réaction (I). Dans ces conditions, il y a formation abondante de diphenyle.

A 720°, le rendement de la conversion du benzène en diphenyle est de 70 % [81]. La température optimum de formation de diphenyle est de 750° [80].

A cette température, on a noté aussi l'apparition du triphénylbenzène. Au-dessous de 750°, la vitesse de la réaction (I) s'accroît et le benzène se décompose en carbone et hydrogène, avant que des produits de condensation puissent se former.

Entre 800° et 1 000°, on observe aussi la formation d'hydrocarbures aromatiques polynucléaires condensés (par exemple le naphthalène), tandis qu'au-dessus de 1 000°, il n'y a que formation de carbone et d'hydrogène [82].

Beaucoup de chercheurs ont eu recours à la pyrolyse du benzène dans des conditions appropriées, pour préparer le diphenyle. Nous citerons le procédé d'Ogliati [83] qui consiste à chauffer lentement le benzène dans un tube de fer porté au rouge.

Chauffé en vase clos pendant deux jours, à 180°-200°, avec du chlorure d'aluminium, le benzène fournit du toluène, de l'éthylbenzène et du diphenyle [84].

Par passage sur certains catalyseurs (BaO<sub>2</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO) entre 600-800°, le benzène donne du diphenyle en proportions variables avec la température et le catalyseur employé [81].

Le nickel, le cobalt et le fer, à des températures comprises entre 500-800°, catalysent la transformation du benzène en *goudron* (diphényle, m- et p-diphénylbenzène, triphénylène), *carbone* et *hydrogène*. Le cuivre n'influence les réactions de pyrolyse du benzène que vers 800°, dans le sens de la décomposition en carbone et hydrogène au détriment de la formation de goudron [80].

Chauffé à des températures « élevées » dans un tube de platine, le benzène produit des gaz (plus de 90 % d'hydrogène, du méthane, à côté des *vapeurs de benzène*) et un liquide clair, jaunepâle, qui contient du diphényle et renferme encore du benzène non transformé [85].

*Toluène*. — Le toluène chauffé à 650°, 725°, 800° à la pression atmosphérique ou à des pressions inférieures et supérieures à celle-ci (12, 18 atmosphères) se dissocie avec formation de produits liquides, dans lesquels on a identifié par distillation le toluène, le benzène, le naphthalène et l'anthracène [86].

Chauffé à 600°, en présence de catalyseurs de fer et de cuivre, le toluène ne subit pas de décomposition appréciable [87].

Par passage dans un tube de silice porté au rouge, ou sur du coke chauffé, le toluène commence à se décomposer à 550°. A 600°, on constate la formation de stilbène. A 750°, la dissociation du toluène produit surtout du naphthalène et de l'anthracène [88].

Par passage sur du coke, à 850°, le toluène se dissocie avec formation de naphthalène, anthracène, méthane et hydrogène [89].

*Xylène*. — Le xylène chauffé à 650°, 725° et 800°, à la pression atmosphérique ou à des pressions inférieures ou supérieures (12, 18 atmosphères) se dissocie avec formation de toluène, benzène, naphthalène et anthracène [86].

Même en présence d'un catalyseur à base de cuivre, cet hydrocarbure est très résistant à la chaleur, à des températures inférieures à 550° [87].

#### I — LE MÉCANISME DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE ET CATALYTIQUE DES HYDROCARBURES

Il nous a paru nécessaire, pour compléter cet exposé général de la pyrolyse des hydrocarbures, de rappeler ici des hypothèses actuelles relatives à la nature et au mécanisme des réactions qui interviennent au cours de ce phénomène.

Des travaux récents effectués aux Etats-Unis [90], [91], [92], [93], [94], [95] et [96], ont permis de classer les réactions de dégradation

thermique et catalytique des hydrocarbures en deux *systèmes de cracking* différents auxquels correspondent deux mécanismes de réactions distincts : l'un basé sur la théorie des radicaux libres de Rice-Kossiakoff (thermal type), l'autre déduit des observations de Withmore relatives aux propriétés de l'ion carbonium (acid-activated type). Les réactions primaires et secondaires de pyrolyse trouvent leur place dans chacun de ces deux systèmes de cracking et peuvent être expliquées par les mécanismes précités.

Une nouvelle interprétation de l'action des catalyseurs au cours des réactions de pyrolyse des hydrocarbures a été proposée et, par la suite, une classification correspondante de ces catalyseurs a été imaginée.

Les catalyseurs ont été ainsi classés en trois groupes :

a) *Catalyseurs non-acides*, qui accélèrent les réactions de « type thermique » (par exemple le charbon actif).

b) *Catalyseurs acides*, qui agissent sur les réactions de « type acide » (par exemple les catalyseurs synthétiques à base d'alumine et de silice).

c) *Catalyseurs mixtes*, qui exercent leur action aussi bien sur les réactions de « type thermique » que sur celles de « type acide » (par exemple l'alumine activée pure, qui est douée d'« acidité » modérée : en présence de ce catalyseur, le cracking primaire aurait lieu par le mécanisme des radicaux libres, tandis que les réactions secondaires de pyrolyse se propageraient par l'intermédiaire de l'ion carbonium).

#### 1. — LE MÉCANISME THERMIQUE

Ce mécanisme repose sur la *théorie des radicaux libres* formulée par Rice [97] et complétée par Kossiakoff et Rice [98]. D'après cette théorie, la pyrolyse des hydrocarbures débute par la formation de radicaux libres.

Les mesures cinétiques ont montré que les réactions primaires sont homogènes, en phase gazeuse, les vitesses correspondantes se rapprochant de celles des réactions du premier ordre (monomoléculaires).

Dans le cas de la pyrolyse du méthane, l'analyse spectrale a mis en évidence l'existence à l'état libre du radical monovalent  $\text{CH}_3$  — ainsi que du radical bivalent  $\text{CH}_2 =$  et du radical trivalent  $\text{CH} \equiv$  [99].

De même, lors de la dissociation du n-butane, à 800°-1 000°, on a constaté la formation du radical méthyle (par la méthode des miroirs de mercure) [100].

Voici un schéma succinct du mécanisme « thermique » pour le cas du cracking d'un hydrocarbure saturé non ramifié [93].

La paraffine normale perd un atome d'hydrogène par collision avec un radical libre (généralement : méthyle ou éthyle) ou un atome d'hydrogène, en se transformant elle-même, de ce fait, en un radical libre.

Ce radical peut ou bien se craquer immédiatement ou bien s'isomériser, avant de se craquer, en un radical libre plus stable, par déplacement d'un atome d'hydrogène.

Le cracking du radical original ou isomérisé se produit par la rupture d'une liaison C—C, située en position  $\beta$  par rapport à la valence libre. Ce «  $\beta$ -cracking » donne naissance directement à une oléfine et à un radical libre primaire. Celui-ci se craque immédiatement à la liaison C—C se trouvant en position  $\beta$  par rapport à la valence libre avec formation d'éthylène et d'un autre radical libre primaire ou s'isomérisé d'abord en un radical libre secondaire, plus stable, qui subit ensuite le «  $\beta$ -cracking ».

Si l'isomérisation du radical primaire n'a pas lieu, le «  $\beta$ -cracking » donne uniquement lieu à la formation de l'éthylène comme produit hydrocarboné non saturé. L'isomérisation des radicaux primaires réduit le taux de l'éthylène dans les gaz de cracking, tandis que d'autres oléfines (surtout

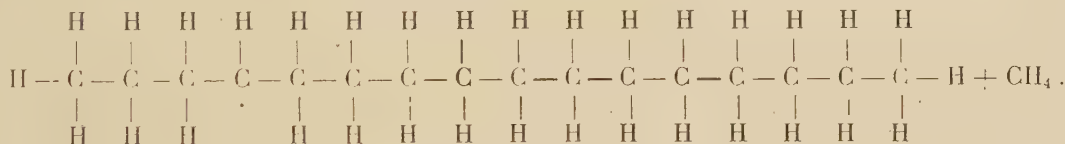
du propylène) apparaissent à côté de l'éthylène, qui reste toutefois le produit non saturé prédominant.

La succession des réaction de «  $\beta$ -cracking » s'arrête finalement aux radicaux éthyle et méthyle. Ceux-ci entrent alors en réaction avec une molécule de paraffine non attaquée en engendrant un nouveau radical libre, tandis qu'ils se transforment, eux-mêmes, en éthane et méthane. Le radical libre nouvellement formé rentre dans la suite des réactions de «  $\beta$ -cracking ».

Le mécanisme de cracking « thermique » est donc celui d'une chaîne de réactions propagée par des radicaux libres.

On admet que le radical libre initial ou l'atome d'hydrogène nécessaire pour initier une chaîne provient de la décomposition spontanée, ou « à la paroi », d'un petit nombre de molécules d'hydrocarbures très activées. Pour illustrer le mécanisme « thermique », nous citerons le cracking du cétane (hexadécane) [93].

1° Un radical libre (par exemple :  $\text{CH}_3$  —) provenant de la rupture initiale d'une molécule de cétane très activée, réagit avec un atome d'hydrogène d'une molécule d'hydrocarbure non attaquée, pour donner naissance à une molécule de méthane et à un radical cétyle (par exemple : le radical cétyle-4) :



2° Ce radical subit le «  $\beta$ -cracking » en engendrant une oléfine, en l'occurrence le n-pentène-1, et un autre radical paraffinique, dans ce cas le undécyle-1.

3° Le radical undécyle-1 subit le «  $\beta$ -cracking » en donnant lieu à la formation d'une molécule d'éthylène et d'un radical nonyle-1. Par «  $\beta$ -cracking » il se forme successivement : une molécule d'éthylène + un radical heptyle-1; une autre molécule d'éthylène + un radical amyle-1; une autre molécule d'éthylène + un radical propyle-1 et finalement une molécule d'éthylène + un radical méthyle, lequel réagit avec une molécule de cétane non attaquée pour donner naissance à une nouvelle chaîne de réactions.

4° Simultanément, une partie des radicaux primaires s'isomérisé en radicaux secondaires. Le radical undécyle-1, par exemple, s'isomérisé en undécyle-2 lequel, subissant le «  $\beta$ -cracking »,

donne naissance à une molécule de propylène et à un radical octyle-1. Par des réactions successives de «  $\beta$ -cracking » on obtient, dans ce cas, comme termes finaux, une molécule d'éthylène et un radical éthyle, qui réagit avec une molécule de cétane non attaquée pour amorcer une autre chaîne de réactions.

Cette succession de ruptures et d'isomérisations conduit finalement à un mélange d'hydrocarbures dans lequel on retrouve :

- la série complète de n- $\alpha$ -oléfines,
- d'importantes quantités d'éthylène et de propylène,
- des proportions moins élevées de méthane et d'éthane.

L'étude expérimentale du cracking du cétane à 500°, sous une pression d'une atmosphère, dans un récipient rempli de quartz, matériel d'emplissage inerte, vérifie d'une façon très satisfaisante

les considérations théoriques citées précédemment [93], [101].

L'absence de réactions secondaires, particulièrement de celles auxquelles donnent lieu les oléfines, dans les conditions expérimentales précitées, a facilité beaucoup cette vérification.

Une vérification satisfaisante de la théorie Rice-Kossiakoff a été faite aussi dans le cas du cracking thermique d'une isoparaffine : l'isododécane (2.2.4.6.6. pentaméthylheptane) [101].

Le calcul de la constante de dissociation du cétane [102] basé sur les résultats chiffrés des travaux de H. Gault et Y. Altchidjian [103] a permis de conclure que les réactions primaires sont, dans ce cas aussi, des réactions du premier ordre (monomoléculaires) ce qui signifie que le cracking thermique de cet hydrocarbure s'effectue par le même mécanisme, la double liaison n'exerçant pas d'influence appréciable ni sur le mécanisme ni sur la vitesse de réaction.

Dans le cas du cracking thermique des hydrocarbures appartenant aux autres séries (naphènes, aromatiques), le mécanisme qui intervient serait toujours le même. Ainsi la décaline se craque comme une paraffine ramifiée et subit parallèlement des réactions de déhydrogénation du cycle, donnant naissance à des hydrocarbures aromatiques [104].

Le cycle aromatique est stable dans les conditions du cracking thermique précitées, mais les chaînes latérales des hydrocarbures aromatiques se dissocient de la même façon que les paraffines (ou les iso-paraffines), en accord avec les prévisions de la théorie Rice-Kossiakoff.

Les réactions primaires de pyrolyse sont accompagnées à des températures plus élevées par des transformations secondaires qui affectent, en dehors des hydrocarbures saturés nouvellement formés, les hydrocarbures non saturés provenus des réactions primaires.

Ces derniers peuvent subir des ruptures donnant naissance à des oléfines plus courtes ou déterminant des polymérisations (des exemples ont été cités au chapitre « Pyrolyse des hydrocarbures éthyléniques »). Les réactions de polymérisation se propagent, dans le cas du cracking thermique, toujours par l'intermédiaire des radicaux libres.

Les réactions secondaires conduisent, à des températures encore plus élevées (750°-1 000°), à des hydrocarbures aromatiques.

Le fait que les produits de la pyrolyse à haute température sont les mêmes et indépendants de la nature des hydrocarbures soumis à la décom-

position thermique, s'explique par leur formation à partir d'une même produit intermédiaire.

On a admis tout d'abord que ce produit était l'acétylène (Berthelot). Lorsqu'on s'est aperçu qu'au-dessous de 1 000°, la pyrolyse ne produit que très peu d'acétylène et que cet hydrocarbure apparaît, dans le cas de la pyrolyse du méthane, seulement à des températures voisines de 1 200°, on a abandonné cette hypothèse [11].

On explique actuellement la formation des hydrocarbures aromatiques au cours des réactions secondaires de pyrolyse de la façon suivante [6] : l'éthylène, résultant des décompositions primaires, se polymérise en butylène qui, par déhydrogénation, donne du butadiène; une molécule de butadiène se condense avec une molécule d'éthylène en donnant naissance à une molécule de cyclohexane qui, par déhydrogénation, conduit au benzène; de la condensation du benzène avec le butadiène résulte, par départ d'hydrogène, du naphthalène et, par le même mécanisme, d'autres hydrocarbures aromatiques supérieurs. Le produit final de ces condensations successives est le coke de pyrolyse dont la structure rappelle celle du graphite, et qui contient encore un peu d'hydrogène. Cette carbonisation par condensations successives est une réaction homogène et diffère donc de la formation du carbone par la pyrolyse du méthane, qui est, comme on l'a déjà remarqué, une réaction hétérogène.

## 2. — LE MÉCANISME ACIDE

Ce mécanisme suppose la coexistence dans un système de cracking catalytique « acide » d'ions positifs ( $H^+$  ou  $R^+$ ) ou négatifs ( $H^-$ ) susceptibles de réagir avec des atomes, molécules, groupes et catalyseurs complémentaires électronégatifs ou électropositifs.

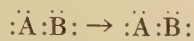
L'« ion carbonium » ( $R^+$ ) peut être considéré comme un concept simplifié de l'état polarisé, aidant à expliquer le mécanisme « acide » du cracking aussi bien que celui de certaines réactions des hydrocarbures catalysées par des acides.

Un ion carbonium contient un atome de carbone dont la couche électronique extérieure ne comporte que 6 électrons. Les réactions de l'ion carbonium s'expliquent par le fait que cet atome tend à compléter sa couche électronique périphérique en prenant les deux électrons qui lui manquent à un autre atome faisant partie de la molécule même de l'ion ou appartenant à une autre molécule.

Les réactions de l'ion carbonium sont régies par un certain nombre de règles précises. Pour

schématiser ces règles, nous désignerons l'ion carbonium par  $\text{:}\ddot{\text{A}}\text{:}\ddot{\text{B}}\text{:}$ , B représentant l'atome de carbone n'ayant que 6 électrons périphériques [94].

*Première règle.* — L'atome de carbone B peut avoir une affinité plus grande pour les électrons que l'atome A. Dans ce cas, un transfert d'électrons se fait de A à B :

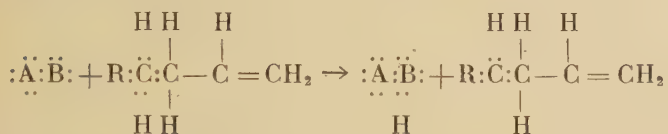


Les électrons transférés transportent sur l'atome B l'atome ou le groupe qu'ils fixaient sur l'atome A [105], [94].

*Deuxième règle.* — Un ion carbonium peut réagir avec une molécule neutre :

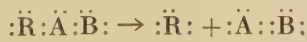


Si la molécule neutre initiale (RH) est une oléfine, l'ion carbonium issu de la réaction est non saturé [106] :

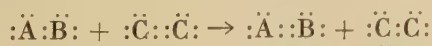


*Troisième règle.* — L'atome de carbone n'ayant que 6 électrons périphériques peut prendre une paire d'électrons à un atome de carbone adjacent, sans que le groupe fixé par ces électrons lui soit transféré [107].

Dans ce cas, la paire d'électrons qui se déplace provient d'une liaison qui se trouve en position  $\beta$  par rapport à l'atome de carbone ayant la couche électronique périphérique incomplète (The Beta Rule) :



*Quatrième règle.* — Un ion carbonium peut réagir directement avec une oléfine, en se transformant lui-même en hydrocarbure non saturé, tandis que l'oléfine initiale se transforme en ion carbonium :



Ces quatre règles sont à la base de l'explication du mécanisme de cracking du « type acide ».

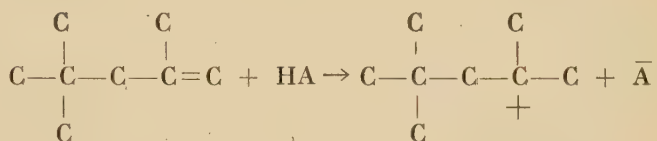
Le rôle du catalyseur « acide » dans ce type de cracking est de transformer une molécule d'hydrocarbure neutre (généralement une oléfine) en ion carbonium, pour créer ainsi une chaîne de réactions propagée par des ions carbonium réagissant en conformité avec les quatre règles précédentes.

Les catalyseurs « acides » utilisés aux Etats-Unis sont à base de silice-alumine, ou de silice-alumine-zircone (tel le catalyseur U.O.P. préparé par l'Universal Oil Products Company) [93]. Ces catalyseurs présentent la particularité d'incorporer dans leurs structures des protons susceptibles d'être transférés aux molécules d'hydrocarbures pour donner naissance à des ions carbonium. Ce genre d'acidité est appelé par les Américains « proton availability » (disponibilité de protons).

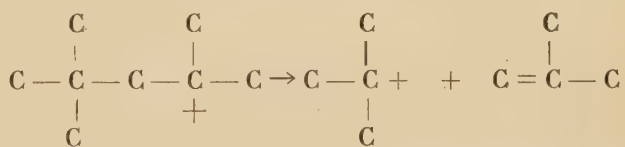
Dans les exemples que nous donnerons ici un catalyseur « acide » sera présenté par H.A., formule dans laquelle A constitue la partie électro-négative du catalyseur (anion).

La formation d'ions carbonium étant plus facile à partir d'une oléfine, nous citerons, pour illustrer le mécanisme « acide » de cracking, le cas de la dissociation du diisobutylène [94].

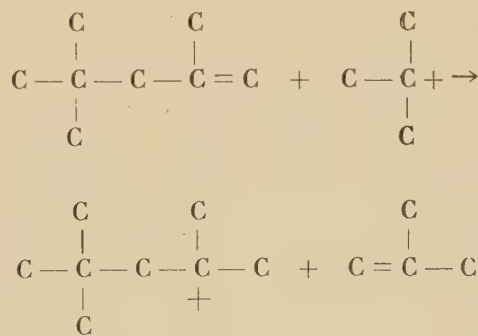
1. — Le proton « disponible » (available proton) du catalyseur se fixe tout d'abord sur la double liaison du diisobutylène pour former un ion carbonium :



2. — La deuxième réaction est celle prévue par la troisième règle (The Beta Rule) :

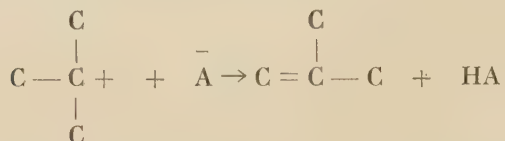


3. — La réaction suivante se produit conformément à la quatrième règle :



Les réactions 2 et 3 peuvent se poursuivre indéfiniment.

Dans le cas de la réaction 2 il peut se produire encore la transformation suivante :



La chaîne de réactions est ainsi interrompue mais le catalyseur HA régénéré peut amorcer une autre chaîne par la réaction 1.

Le mécanisme « acide » explique aussi d'une façon satisfaisante la rupture des chaînes latérales (surtout ramifiées) au cours du cracking catalytique des hydrocarbures aromatiques.

Dans ce cas, le proton « disponible » du catalyseur se fixe sur une double liaison du cycle benzénique pour donner naissance au premier ion carbonium, qui créera ensuite la chaîne de réactions [94].

La formation d'ions carbonium à partir des paraffines ou des cycloparaffines est beaucoup moins facile [93]. Le proton « disponible » du catalyseur ne trouve, dans ce cas, aucune double liaison dans la molécule hydrocarbonée et, de ce fait, la réaction 1 ne peut pas avoir lieu.

On admet, dans ce cas, qu'un cracking thermique initial engendre un certain nombre de molécules d'oléfines, lesquelles, en fixant les protons « disponibles » du catalyseur, donnent naissance aux ions carbonium nécessaires à la création (initiation) et au développement (propagation) des chaînes de réactions.

On considère aussi que la formation d'un ion carbonium initial à partir d'une paraffine ou d'une cycloparaffine peut s'expliquer :

a) par l'attaque directe de la chaîne saturée par un « proton disponible », déterminant la formation d'une molécule d'hydrogène et d'un ion carbonium [108];

b) par l'addition de protons « disponibles » aux traces d'oléfines qui accompagnent les hydrocarbures saturés;

c) par la déhydrogénation sous l'action de l'oxygène de l'hydrocarbure saturé, déhydrogénation donnant naissance à une oléfine qui réagirait ensuite avec le proton « disponible », suivant le mécanisme indiqué en b);

d) par la fixation d'un proton « disponible » sur une molécule d'eau, avec formation d'un ion d'hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), lequel attaquerait ensuite l'hydrocarbure saturé comme il est indiqué en a).

cracking en présence de catalyseurs « acides » s'applique aussi bien aux réactions primaires qu'aux réactions secondaires.

## LA COMBUSTION DES HYDROCARBURES

Une série de travaux effectués par Townend et ses collaborateurs [109], [110], [111], [112], [113], [114], [115], [116], [117], [118], [119], [122], dans les années précédant la récente guerre, ont apporté d'utiles éclaircissements sur la combustion des hydrocarbures et des dérivés des hydrocarbures de formule générale  $\text{CH}_3\text{R}$  (où  $\text{R}$  est un radical hydrocarboné, éther ou aldéhyde).

Il a été prouvé que la plupart de ces corps, dans des conditions convenables de température, de pression et de composition du mélange, peuvent subir la combustion de deux façons différentes.

Soumis à l'oxydation à une température suffisamment élevée, en fait au-dessus du « point d'inflammation », en présence d'un excès d'oxygène, les hydrocarbures brûlent avec une flamme d'autant plus éclairante que leur teneur en carbone est plus élevée. Il s'agit, dans ce cas, de la combustion « vive », la flamme produite par cette combustion étant appelée « flamme normale ».

La « flamme normale » est caractérisée par une allure rapide de la réaction sur le front des flammes, où la montée de la température est presque instantanée.

Cette flamme se propage le plus rapidement dans les mélanges dont le rapport hydrocarbure/oxygène est approximativement celui qui correspond à la combustion théorique complète.

La combustion donne, dans ces conditions, exclusivement de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique :



Dans les mélanges contenant un excès d'hydrocarbure par rapport à l'oxygène, la « flamme normale » se propage moins rapidement.

Elle produit, dans ces conditions, en dehors de l'anhydride carbonique et de l'eau, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et du carbone libre, ainsi que des hydrocarbures saturés et non saturés inférieurs, résultant du cracking de l'excès d'hydrocarbure initial [119].

Le processus de ce phénomène n'est pas encore très bien connu. Il est admis toutefois, dès à présent, que la combustion vive se développe par une succession très rapide de réactions, dont l'effet global seulement est reproduit par les équations chi-

Nous précisons enfin que le mécanisme du

miques analogues à celle précédemment citée à titre d'exemple.

Ces réactions intermédiaires seraient des « réactions en chaîne », propagées par des radicaux libres et des atomes. L'analyse spectrale a mis en évidence dans la « flamme normale », les radicaux  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HCO}$ ,  $\text{HO}_2$ . Un rôle important dans la propagation de ces réactions en chaîne est joué probablement par l'atome d'hydrogène. On sait, en effet, que les atomes libres d'hydrogène peuvent provoquer l'inflammation d'un mélange froid de vapeurs d'hydrocarbures et d'air [120].

La propagation de la combustion vive dans la masse gazeuse s'effectue :

- a) par échauffement des tranches comprimées de proche en proche;
- b) par diffusion de radicaux ou d'atomes, capables de déterminer des chaînes de réactions dans la tranche gazeuse adjacente [121].

Un grand nombre d'hydrocarbures et de dérivés hydrocarbonés du type  $\text{CH}_3\text{R}$  peuvent s'oxyder à des températures bien inférieures au « point d'inflammation ». Ce phénomène porte le nom de combustion « lente » ou d'« oxydation ménagée » et présente un intérêt manifeste en raison des nombreux produits intermédiaires auxquels il donne naissance.

Il y a une vingtaine d'années, on avait démontré que la combustion lente des hydrocarbures paraffiniques supérieurs commence, à la pression atmosphérique, à des températures voisines de  $150^\circ$  et s'accélère à des températures comprises entre  $250^\circ$  et  $400^\circ$ . Au-delà, la combustion se ralentit, pour redevenir rapide à des températures plus élevées [122].

La combustion aux basses températures est accompagnée d'un phénomène de luminescence appelé « flammes froides » et est légèrement explosive [123], [124].

Nous citerons ici, à titre d'exemple, l'oxydation au-dessous du « point d'inflammation » du *n*-heptane (en excès) avec l'air par passage dans un tube chauffé progressivement [120].

Entre  $150^\circ$ - $250^\circ$ , une réaction d'oxydation hétérogène, lente mais complète, a lieu au contact des parois du tube. Au-dessus de  $250^\circ$ , la réaction devient homogène, dans la masse du gaz et, en même temps, une luminescence apparaît à l'intérieur du tube. A ce moment, l'oxydation de chaque molécule d'heptane consomme trois molécules d'oxygène.

Entre  $270$ - $305^\circ$ , le mélange s'enflamme avec une légère explosion (premier domaine d'inflamma-

tion), le tube étant parcouru à des intervalles réguliers par des flammes qui se propagent dans le sens opposé au flux gazeux (flammes froides). Au-dessus de  $350^\circ$ , le mélange ne s'enflamme plus, mais la luminescence persiste jusqu'à  $500^\circ$ , où elle se confond avec l'incandescence du tube. Dans l'intervalle de température  $450$ - $470^\circ$ , la vitesse de réaction diminue considérablement, mais la consommation d'oxygène s'accroît, chaque molécule d'heptane consommant 4,7 molécules d'oxygène.

A  $510^\circ$  environ, l'inflammation proprement dite se produit et la flamme « normale » apparaît.

Le phénomène de combustion lente, avec deux domaines d'inflammation distincts, n'a été constaté que dans le cas de l'oxydation des hydrocarbures paraffiniques supérieurs [120].

Le *méthane* et l'*éthane* ne donnent pas lieu à la formation de flammes « froides » et ont un seul point d'inflammation ( $615^\circ$  et  $540^\circ$  respectivement). Quant aux homologues supérieurs, le « point d'inflammation » proprement dit est toujours supérieur à  $500^\circ$ . Néanmoins, dans le cas des paraffines supérieures des flammes « froides » apparaissent à des températures bien inférieures à ce point d'inflammation (premier domaine d'inflammation). Ce phénomène se manifeste pour le *n*-pentane à  $295^\circ$ , pour le *n*-hexane à  $265^\circ$  et pour le *n*-octane, *n*-nonane et *n*-décane à  $210^\circ$  environ.

Les isoparaffines très ramifiées, par exemple l'isooctane (triméthyl-2,2,4 pentane), ainsi que les hydrocarbures aromatiques, n'ont qu'un seul « point d'inflammation » [120].

Dans la série oléfinique l'oxydation ménagée avec deux domaines d'inflammation n'a été constatée que pour les termes supérieurs à l'*éthylène*. Ce dernier se comporte comme le *méthane* et l'*éthane* [122].

Des études détaillées sur l'oxydation ménagée des hydrocarbures supérieurs saturés et non saturés [111], [117], des éthers [112], [115], [122] et des aldéhydes [110], [112], [122], dans des mélanges de *combustible-comburant* en différentes proportions et dans des domaines de températures et de pression très étendus, ont permis d'aboutir à des conclusions importantes sur la nature et le mécanisme de ce phénomène.

Une série de diagrammes établis par Townend [122] permet de délimiter les domaines de la combustion « lente » et de la combustion « vive ».

Voici quelques-unes des observations principales relatives à la combustion « lente », notamment celles qui se réfèrent au phénomène de flammes « froides » [119].

Par comparaison avec la flamme « normale », la

vitesse et la montée de la température de la flamme « froide » sont peu élevées.

La température de cette dernière n'excède pas, généralement, 300°.

La flamme « froide » se propage le plus rapidement dans les mélanges où le rapport moléculaire de l'oxygène au combustible est environ 1/1.

Le résultat net de la flamme « froide » est d'oxyder une partie des molécules du combustible en les transformant en oxyde de carbone et eau et en produits d'oxydation intermédiaires moins stables (aldéhydes, peroxydes, peracides) qui se craquent plus facilement que le combustible initial. Ni le combustible ni l'oxygène ne sont en totalité consommés au cours des réactions de la flamme « froide ».

A des pressions supérieures à un certain minimum (conditions définies par les diagrammes de Townend), la flamme « froide » donne lieu à une réaction secondaire *exothermique* qui se manifeste en arrière du front des flammes. En présence d'une quantité suffisante d'oxygène, cette réaction donne lieu à la formation de la flamme « normale » qui, étant plus rapide que la flamme « froide », la remplace complètement.

En présence d'un excès suffisant de combustible, la réaction secondaire détermine l'apparition, en arrière du front de la flamme « froide », d'une flamme « de second stade », appelée flamme « de cracking ». Cette flamme provoque la destruction des produits intermédiaires de la flamme « froide ».

Il semble qu'une concentration minimum de ces produits est nécessaire pour que la flamme « de cracking » puisse prendre naissance.

Dans des conditions convenables, le front de la flamme « de cracking » se rapproche très étroitement de celui de la flamme « froide » et semble s'y incorporer (« coalescence » des deux flammes).

De ce fait, la plupart des caractéristiques de cette dernière flamme se trouve masquée, en particulier la montée modérée de la température, la consommation limitée d'oxygène et la production d'aldéhydes et de peroxydes.

Dans ce cas, tout l'oxygène du mélange est consommé et tous les aldéhydes et les peroxydes sont détruits. Les principaux produits de la combustion sont : l'oxyde de carbone, l'eau, l'anhydride carbonique, l'hydrogène et des hydrocarbures saturés et non saturés. *Il ne se forme pas de carbone libre dans la phase gazeuse.*

Les hydrocarbures saturés et non saturés proviennent du cracking des molécules du combustible initial provoqué par le dégagement de chaleur qui accompagne la destruction, par la flamme

« de cracking », des produits intermédiaires de la flamme « froide ».

Nous allons rappeler maintenant quelques-unes des théories qui tendent à expliquer le mécanisme des réactions de combustion « lente ».

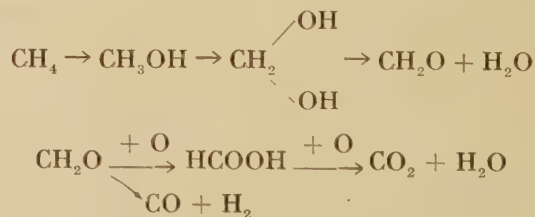
Les multiples travaux relatifs à l'étude de l'« oxydation ménagée » ont permis de tirer la conclusion que ce phénomène se ramène à une succession de réactions en chaîne compliquées [120].

On a constaté, en effet, que les caractéristiques des réactions d'oxydation ménagée sont les mêmes que celles des autres réactions en chaîne connues (par exemple : l'autooxydation des oléfines), c'est-à-dire :

- absence d'un ordre de réaction précis;
- période d'induction variant de quelques secondes à quelques minutes;
- influence de la surface du récipient et de sa nature;
- accroissement de la vitesse de réaction provoqué par les gaz inertes;
- activation par certains corps (promoteurs) : oxydes d'azote, peroxydes, aldéhydes et influence retardatrice manifestée par d'autres corps (inhibiteurs) : plomb-tétraéthyle, etc.

*La théorie de l'hydroxylation*, due à Bone et à ses collaborateurs [5], [125], [126], [127], suppose qu'un hydrocarbure soumis à la combustion « lente » donne lieu à la transformation successive des atomes d'hydrogène en groupes hydroxyles, avec dégagement de chaleur. Les corps qui en résultent subissent à leur tour des oxydations, des déhydrogénations et des scissions, suivant les conditions dans lesquelles on opère :

Exemple :



L'objection faite à cette théorie repose sur le fait que l'on n'a trouvé qu'exceptionnellement des alcools dans les produits intermédiaires de l'« oxydation ménagée », tandis que la présence des aldéhydes a été toujours constatée.

*La théorie de la peroxydation* admet qu'il se forme, avant l'apparition de l'aldéhyde, un composé intermédiaire (peroxyde) résultant de la fixation directe d'une molécule d'oxygène sur la molécule

d'hydrocarbure [128], [129], [130], [131] et [132].

Ce peroxyde, très instable, se transformerait rapidement en aldéhyde et eau. La critique de cette interprétation du phénomène d'« oxydation ménagée » est basée sur la constatation d'une augmentation du nombre des molécules au moment de la réaction, tandis que la théorie de la peroxydation en exigerait une diminution.

En se basant sur cette constatation, Lewis [133] a émis la *théorie de la déhydrogénation primaire*, suivant laquelle l'« oxydation ménagée » comporterait les phases suivantes :

a) deux atomes d'hydrogène, pris sur deux atomes de carbone voisins à l'extrémité de la chaîne, se combinent à l'oxygène pour donner de l'eau et un hydrocarbure non saturé;

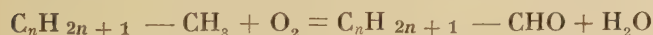
b) l'hydrocarbure non saturé ainsi formé réagit avec l'oxygène pour donner naissance à un peroxyde instable;

c) ce peroxyde se décompose rapidement avec formation d'un aldéhyde, qui peut, à son tour, être oxydé avec formation d'eau, d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique.

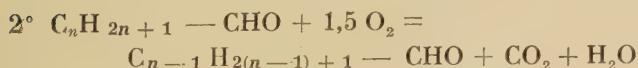
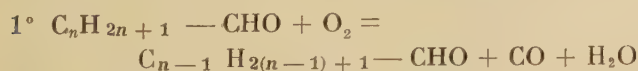
Les vitesses de toutes ces réactions peuvent varier beaucoup avec les conditions opératoires et les catalyseurs.

Sans tenir compte des composés intermédiaires, il est possible de représenter schématiquement l'ensemble des réactions qui constituent l'oxydation ménagée de la façon suivante [134] :

a) l'oxydation se produit tout au début à basse température sur un groupe méthyle terminal; il en résulte un aldéhyde et de l'eau :



b) l'aldéhyde ainsi formé subit, à température plus élevée, une oxydation qui entraîne le raccourcissement progressif de la chaîne. Cette oxydation peut suivre deux voies différentes :

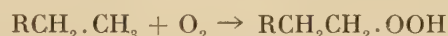


Cette deuxième réaction ne serait qu'accessoire.

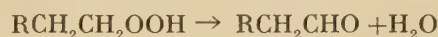
Tout récemment, Norrish [135] a proposé un schéma plus complet de la succession des réactions qui constituent l'« oxydation ménagée » des hydrocarbures supérieurs, en distinguant entre l'apparition (initiation) des chaînes de réactions et leur développement (propagation).

Cet auteur constate que les « schémas de propagation des chaînes », proposés jusqu'ici pour l'oxydation des hydrocarbures supérieurs, ne distinguent pas suffisamment entre la peroxydation comme réaction d'« initiation » et la peroxydation comme réaction de « propagation ». Tandis que la première est plausible, la dernière n'est en aucune façon conforme aux faits, car les aldéhydes sont les seuls intermédiaires dont la présence en cours de réaction ait été prouvée [124].

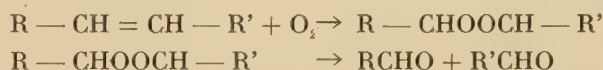
Norrish suggère un schéma d'oxydation basé sur le radical OH. L'« initiation » trouve son origine, d'après cet auteur, dans un hydro-peroxyde formé dans les stades initiaux du processus :



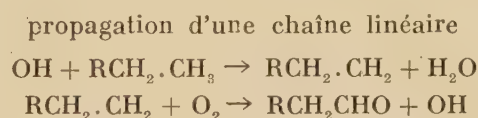
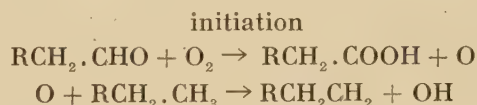
Ce peroxyde se dégrade pour donner un aldéhyde :



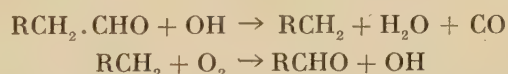
Dans le cas d'une oléfine, une initiation similaire peut dériver d'un monooxyde :



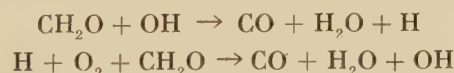
A partir de l'aldéhyde, l'auteur propose le schéma suivant :



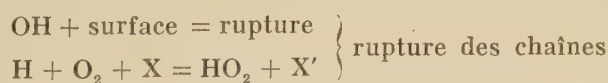
L'aldéhyde formé dans la chaîne linéaire est sensible à l'attaque des radicaux OH :



Ce processus conduit jusqu'au formaldéhyde, produit que l'on trouve toujours comme intermédiaire abondant dans ces réactions et qui peut lui-même être oxydé par attaque des radicaux OH :



La chaîne de réactions peut être interrompue à la surface des parois ou en phase gazeuse :



X représente un troisième corps, par exemple  $O_2$ ,  $CH_4$  ou un gaz inerte.

Nous avons insisté ici plus particulièrement sur la combustion « lente » parce que, au cours des régimes de reforming « combustion sans flamme » que nous avons étudiés, c'est ce phénomène qui nous a semblé apparaître en premier lieu, avant le cracking proprement dit de l'excès du propane.

La combustion « lente » a déjà été utilisée par la « Gas Light and Coke Company » (flamme de « cracking » coalescente) dans la fabrication d'un gaz de pointe, à partir d'un mélange d'huile et d'air, par cracking par chauffage interne [119].

#### RECHERCHES ENTREPRISES RECEMMENT AUX ETATS-UNIS SUR LE REFORMING DES HYDROCARBURES GAZEUX EN $C_3$ , $C_4$ .

L'utilisation des hydrocarbures gazeux lourds, tels que le propane et le butane, par l'industrie gazière, peut être envisagée de plusieurs façons différentes :

a) Emploi du propane et du butane ou des mélanges propane-air ou butane-air ayant un P.C. de 4 500 kcal/m<sup>3</sup>, dans des réseaux spéciaux [136], [137], [138].

b) Emploi, dans le cas des mélanges propane-air, d'un mélange à 28 % de propane ayant un P.C. de 6 720 kcal/m<sup>3</sup>, utilisable même dans les réseaux habituels de gaz de ville sans aucune modification ni des appareils ni de la pression de distribution [137].

c) Utilisation de mélanges propane-air, butane-air additionnés au gaz de ville pour augmenter de 30 à 35 % la puissance des usines sans aucune installation nouvelle [136].

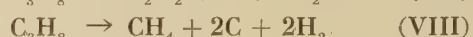
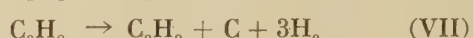
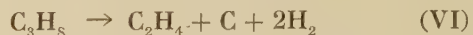
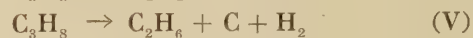
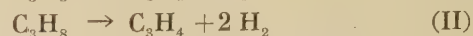
d) Utilisation du propane ou du butane pour relever le P.C. du gaz de ville (enrichissement à froid) [136], [139], [138]. Dans ce cas, quelques pour 100 de ces hydrocarbures suffisent pour porter à 4 200-4 500 kcal/m<sup>3</sup> le P.C. d'un gaz de ville de 3 700-3 800 kcal/m<sup>3</sup> [136].

e) Emploi de mélanges ternaires, tels que : propane + air + gaz à l'eau et gaz mixte + gaz pauvre carburé au propane [137].

f) Reforming des hydrocarbures gazeux lourds dans des batteries de gaz à l'eau [138], ou dans des installations spéciales destinées surtout à la production d'un gaz « de pointe ». Dans ce dernier cas, on peut envisager le *cracking de l'hydrocarbure par chauffage externe*, avec addition de vapeur

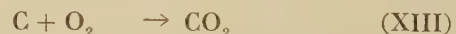
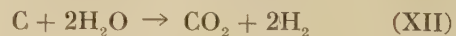
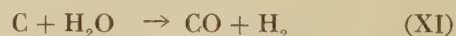
d'eau et d'air, procédé mis à l'étude par les Américains [138], [140], [141], [142], [143], ou le *cracking par chauffage interne*, sans addition de vapeur d'eau, procédé que nous avons nous-mêmes étudié.

Lorsque le propane est porté à température élevée, de nombreuses réactions de dissociation peuvent avoir lieu [138] :



Les catalyseurs favorisent certaines de ces réactions, à l'exclusion des autres, par exemple la déhydrogénation du propane en propylène en présence d'un catalyseur d'oxydes de chrome et d'aluminium [144]. Toutefois, la formation de carbone est de beaucoup la caractéristique la plus nette de la dissociation du propane à haute température.

La limitation du temps de contact, ainsi que la dilution avec un gaz inerte contribuent à restreindre la formation de carbone. Cependant, l'élimination du carbone, au fur et à mesure de sa formation, par la vapeur ou l'oxygène constitue un moyen relativement simple :



Tandis que la combustion avec l'oxygène est une réaction exothermique rapide, la réaction du « gaz bleu » nécessite un apport de chaleur et est relativement lente.

Pour empêcher la formation de dépôts de carbone, il serait théoriquement avantageux de procéder à la conversion du propane par la vapeur d'eau :



Pratiquement, la réaction (XIV) conduit toutefois à la formation de quantités considérables de carbone, à des températures inférieures à 815°. Ceci est dû à la faible vitesse de réaction du « gaz bleu » au-dessous de cette température.

La réaction (XV), au contraire, ne donne pas lieu à une formation appréciable de carbone. Cependant, pour éviter toute apparition de dépôts de carbone, il serait nécessaire d'employer une proportion de vapeur d'eau supérieure au rapport 6 molécule d'eau/1 molécule de propane.

L'étude détaillée de la *conversion complète* du propane par la vapeur d'eau, conformément aux réactions (XIV), (XV), [138], [145], s'est traduit par l'emploi de ces deux réactions, catalysées, pour produire un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène (gaz de transport), susceptible de donner, par addition ultérieure d'un hydrocarbure gazeux « riche » et d'une certaine quantité d'air, un gaz « de pointe » de pouvoir calorifique satisfaisant et ayant une densité convenable. Une installation utilisant les deux réactions de conversion du propane par la vapeur d'eau précitées a déjà été proposée [138].

Cependant, l'industrie gazière américaine a envisagé la possibilité de produire *directement* un « gaz de pointe » d'environ 4 900 kcal/m<sup>3</sup> par une *conversion incomplète* du propane par la vapeur d'eau, en présence de catalyseurs, dans des appareils de type tubulaire, chauffés extérieurement. C'est ce problème qui a formé aux Etats-Unis, dans les dernières années, l'objet d'une vaste étude de laboratoire [138].

On a utilisé comme matière première du propane à 99,9 % et comme catalyseurs des granules d'alumine activée imprégnées de nitrate de nickel (teneur en nickel : 5, 10, 15 %, en poids), ainsi qu'un catalyseur « industriel », dont les caractéristiques ne sont pas précisées.

Des essais « normaux », d'une durée de deux à quatre heures, ont été effectués à côté de quelques autres essais « de longue durée » (quarante-huit heures).

On a cherché à réaliser la conversion du propane à une température relativement peu élevée (650°) pour limiter l'effet du cracking et réduire les inconvénients dus à l'action de la chaleur sur l'alliage des tubes de réaction.

La température de 650° a été trouvée comme étant parfaitement satisfaisante au cours des essais où l'on a utilisé le catalyseur à 15 % de nickel.

La conversion du propane en CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> a été, dans ce cas, presque complète, pour un rapport propane/catalyseur de 500 vol./1 vol. par heure, et une proportion vapeur d'eau/propane de 15 vol./1 vol. Le dépôt de carbone a été très faible, même pour un essai de longue durée (quarante-huit heures).

Le gaz produit a eu la composition suivante :

|                                  |          |
|----------------------------------|----------|
| CO <sub>2</sub>                  | = 14,1 % |
| C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>    | = 0,0 %  |
| O <sub>2</sub>                   | = 0,3 %  |
| CO                               | = 6,9 %  |
| H <sub>2</sub>                   | = 72,1 % |
| C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> | = 5,8 %  |
| N <sub>2</sub>                   | = 0,8 %  |

et un P.C. de 2 800 kcal/m<sup>3</sup>.

Avec le catalyseur « industriel », une température de 815° a été nécessaire pour que le catalyseur soit « actif ».

On a cependant constaté qu'une *conversion incomplète* du propane, donnant lieu à la production d'un gaz suffisamment « riche » (P.C. supérieur à 4 000 kcal/m<sup>3</sup>), est toujours accompagnée d'une forte formation de carbone. Pour éviter l'inconvénient de la formation de carbone, une conversion en CO et CO<sub>2</sub> supérieure à 70 % du carbone contenu dans le propane serait nécessaire. Cela impliquerait la limitation du P.C. du mélange gazeux produit à un chiffre maximum de 2 670 kcal/m<sup>3</sup>.

Une amélioration du P.C. de ce mélange peut être obtenue par addition d'air, d'hydrogène ou par l'introduction du propane « en deux stades ».

Cependant, on n'a jamais pu obtenir directement, par un simple procédé monophasé, un gaz de 4 900 kcal/m<sup>3</sup> sans aucune formation de dépôts de carbone.

On s'est donc finalement contenté de la *conversion complète* ou *presque complète* pour produire un « gaz de transport » ayant un P.C. inférieur à 3 000 kcal/m<sup>3</sup>, en admettant l'*enrichissement « à froid »* de ce gaz (par addition de propane) et le *réglage de la densité du gaz* (par la quantité d'air absorbée au cours de l'opération de reforming).

Sur ces bases, une unité « pilote » a été installée et mise en marche au début de l'année 1947 par la Philadelphia Electric Company, à Chester, en Pennsylvanie [140], [142].

Cette unité est constituée essentiellement par une batterie de tubes de catalyse en acier au nickel-chrome 35-15, ayant deux dimensions différentes (φ = 25,4 cm et 12,7 cm) et contenant respectivement 70,8 dm<sup>3</sup> et 17 dm<sup>3</sup> de catalyseur.

Une série systématique d'essais de reforming du propane « Pyrofax » (propane de raffinerie), additionné de vapeur d'eau et d'air en présence d'un catalyseur, a été effectuée tout d'abord.

Le catalyseur « standard » préparé par la Surface Combustion Corporation était à base de silice, d'alumine et d'oxydes de fer et de nickel.

La température généralement utilisée a été de 1 010°.

On a ainsi étudié les différents facteurs qui interviennent au cours de ce procédé : *débit de propane*, rapports *vapeur/propane* et *air/propane*, enfin *température*.

Il fut établi que la capacité de production de l'unité « pilote » pouvait varier de 1 à 4, en fonction d'une variation appropriée de ces facteurs. L'alimentation maximum en propane a été de 165 m<sup>3</sup> de propane à l'heure par m<sup>3</sup> de catalyseur. Cependant, une augmentation de ce débit pourrait être envisagée si l'on augmentait le chauffage des tubes de réaction en réduisant en même temps la quantité de catalyseur.

Pour éviter presque complètement la formation de dépôts de carbone, on a trouvé qu'un rapport vapeur/propane de 6/1 est nécessaire tandis que le rapport air/propane doit être maintenu entre les limites 1/1-1,5/1.

Dans le même but, une température supérieure à 950° est nécessaire.

Les faibles quantités de carbone qui se sont toutefois déposées sur le catalyseur ont été facilement éliminées par un passage intermittent d'air et de vapeur d'eau dans des conditions déterminées, de façon à atteindre une température maximum de 1 095° à l'intérieur du lit de catalyseur.

Les mélanges gazeux produits par cette unité « pilote » constituent des « gaz de transport » très satisfaisants, ayant un P.C. d'environ 3 000 kcal/m<sup>3</sup> et une faible densité (de l'ordre de 0,50).

Un calcul préliminaire d'une usine de production de gaz « de pointe » a été établi sur la base de ces observations.

Une nouvelle série d'essais a été ensuite effectuée afin d'étendre le champ du « procédé cata-

lytique », ainsi mis au point, au gaz propane naturel, au butane commercial et au gaz de pétrole de raffinerie [143].

On a expérimenté, en plus du catalyseur « standard » fourni par la Surface Combustion Corporation, un nombre considérable d'autres catalyseurs à base d'oxyde de nickel, d'oxyde chromique, etc.

La conclusion importante à laquelle on est arrivé à la suite de ces nouveaux essais a été que l'obtention du « gaz de transport » de caractéristiques à peu près semblables est possible en utilisant indifféremment l'une ou l'autre des matières premières précitées, et, par extension, n'importe quel hydrocarbure normalement gazeux.

Sur la base des données expérimentales fournies par un des essais de reforming du butane, on a procédé au calcul de trois usines complètes de puissances différentes, capables de fournir — en période de pointe — des gaz ayant, après l'enrichissement « à froid » avec du butane, un P.C. de 4 620 kcal/m<sup>3</sup> et une densité de 0,70.

Il semble donc que la solution industrielle à laquelle se sont arrêtés les Américains est celle de la *production*, tout d'abord de *gaz de transport* P.C. = 3 000 kcal/m<sup>3</sup> environ et  $d = 0,50$  environ) par *reforming catalytique en présence de vapeur d'eau et d'air* des mélanges commerciaux d'hydrocarbures gazeux en C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>, et de l'*enrichissement « à froid »*, ensuite, des gaz ainsi produits.

Pour améliorer ce procédé, il reste encore à entreprendre des recherches systématiques relatives à la fabrication des *catalyseurs spécifiques* qui inhiberaient sélectivement le cracking et favoriseraient la réaction du « gaz bleu », afin d'éliminer les dépôts de carbone produits par une *conversion incomplète*.

La mise au point de la fabrication d'un *catalyseur résistant* au soufre reste aussi à réaliser.

## DEUXIÈME PARTIE

### RECHERCHES PERSONNELLES

#### APPAREILLAGE

##### I. — DESCRIPTION

L'appareil que nous avons utilisé pour l'étude du reforming du propane est une simplification de celui qui a été décrit et breveté antérieurement par H. Gault <sup>(1)</sup>. Il est basé sur le principe du *cracking par chauffage interne*.

La partie principale de cet appareil est constituée par un tube d'acier inoxydable de 3 mm d'épaisseur, dont la forme et les dimensions sont indiquées par la figure 1.

Ce tube contient, au-dessus d'un faux fond perforé et sur une épaisseur de 250-300 mm, une matière réfractaire (ponce, quartz, alumine activée, alumine activée imprégnée de catalyseurs métalliques) qui est portée à haute température (600°-1 000°) par la combustion d'un liquide (par ex. : le gas-oil) ou d'un gaz (par ex. : le propane).

La partie supérieure de la branche gauche du tube (I) sert de *chambre d'allumage et de combustion* (fig. 2). On y introduit le combustible et l'air nécessaire à la combustion.

En régime de reforming « combustion avec flamme », le combustible brûle dans cette chambre même, tandis qu'en régime de reforming « combustion sans flamme », l'oxydation du combustible ne s'effectue que dans la zone sous-jacente, à l'intérieur de la masse réfractaire.

Le « propane à réformer » est introduit par la branche droite du tube (II).

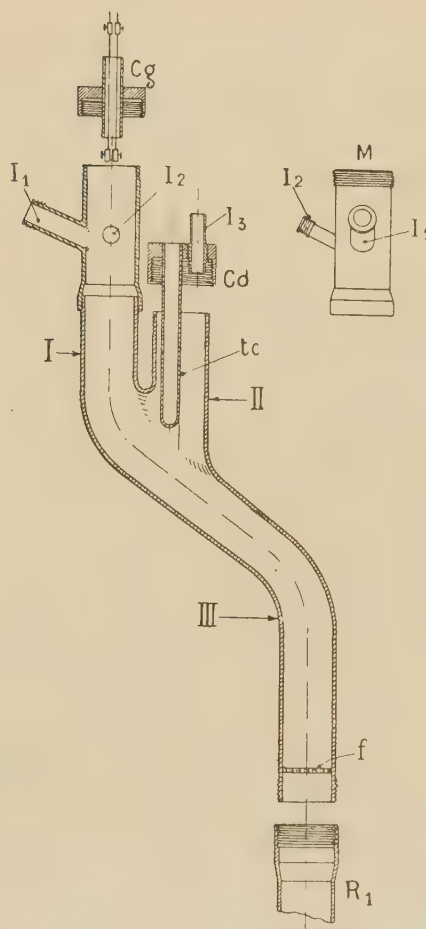


FIG. 1. — Tube de cracking (échelle : 1/4)

I. Branche gauche du tube. — II. Branche droite. — III. Branche descendante. — Cd. Couvercle de la branche droite (section). — Cg. Couvercle de la branche gauche (section). — I1. Arrivée de l'air comprimé. — I2. Arrivée du combustible. — I3. Arrivée du propane à réformer. — M. Manchon de la chambre de combustion (vue de profil). — R1. Réfrigérant descendant à air. — f. Faux fond perforé. — tc. Gaine du couple thermo-électrique.

<sup>(1)</sup> Brevet français n° 824 730 (1937).

Il se craque en passant à travers la masse réfractaire contenue dans la branche descendante du tube (III) portée au rouge par la chaleur dégagée par la combustion.

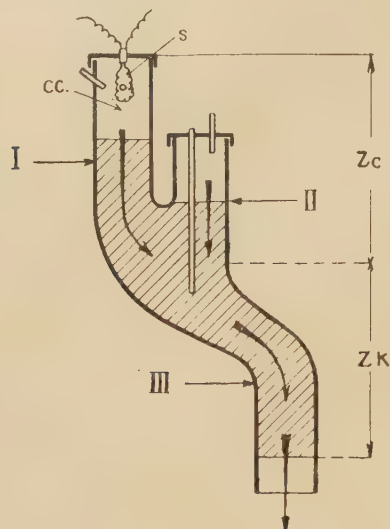


FIG. 2. — Détail sur la disposition de la masse réfractaire à l'intérieur du tube.

I. Branche gauche du tube. — II. Branche droite. — III. Branche descendante. — Zc. Zone de combustion. — Zk Zone de cracking. — cc. Chambre de combustion. — s. Spirale d'allumage.

Le mélange gazeux produit par la combustion et le cracking (fumées et gaz reformés) quitte le tube par l'orifice inférieur de la branche descendante (III).

La figure 3 représente l'ensemble de l'appareillage : tube d'acier inoxydable, dispositifs d'alimentation de l'appareil et d'évacuation des mélanges gazeux obtenus, dispositifs de contrôle et appareils de mesure.

## II. — FONCTIONNEMENT DE L'APPAREIL (MODE OPÉRATOIRE)

### 1. — RÉGIME DE REFORMING « COMBUSTION AVEC FLAMME »

a) *Mise en marche.* — On porte d'abord la spirale d'allumage *s* au rouge, en alimentant le transformateur *T* avec le courant électrique et on fait arriver dans la chambre de combustion (arrivée I1) de l'air comprimé préchauffé par le bec *b1*.

On introduit ensuite dans cette chambre (arrivée I2) le combustible liquide ou gazeux.

FIG. 3. — Schéma d'ensemble de l'appareillage.

A. Conduite d'air comprimé. — B1. Compte-gouttes pour l'essence d'allumage. — B2. Compte-gouttes pour le gas-oil de combustion. — C1. Compteur pour l'air. — C2. Compteur pour le propane de combustion. — C3. Compteur pour le « propane à réformer ». — C4. Compteur pour les gaz évacués. — D1. Débitmètre pour l'air. — D2. Débitmètre pour le propane de combustion. — D3. Débitmètre pour le « propane à réformer ». — D4. Débitmètre pour le gas-oil. — E. Réservoir pour l'essence d'allumage. — G. Réservoir pour le gas-oil de combustion. — I1. Arrivée de l'air dans la chambre de combustion. — I2. Arrivée du combustible (liquide ou gazeux) dans la chambre de combustion. — I3. Arrivée du « propane à réformer » dans la branche droite du tube. — J. Calorimètre Junkers. — K. Enveloppe d'amiante pour calorifuger le tube. — K1, K2. Réservoirs recueillant les produits liquides condensés dans les réfrigérants R1 et R4. — MA. Milliampèremètre du couple thermo-électrique. — MD. Manomètre détendeur. — M1. Manomètre à mercure pour l'air. — M2. Manomètre à mercure pour le propane de combustion. — M3. Manomètre à mercure pour le « propane à réformer ». — M4. Manomètre à mercure pour les gaz évacués. — M5. Manomètre à mercure pour indiquer la pression à l'intérieur du tube. — P. Propane (bombe contenant du propane liquéfié, sous pression). — R1. Réfrigérant descendant à air. — R2, R3, R4. Réfrigérants à eau. — S1. Soupape de sûreté à mercure. — S2. Soupape de sûreté à mercure pour l'évacuation des gaz. — T. Transformateur électrique. — T1, T2. Tours d'épuration remplies de paille de bois humide. — U1. Tube en U servant à l'introduction régulière de l'essence. — U2. Tube en U servant à l'introduction régulière du gas-oil. — b1. Bec de gaz servant au préchauffage de l'air. — b2. Brûleur des gaz combustibles à la sortie. — b3. Bec du calorimètre Junkers. — i. Interrupteur du circuit secondaire du transformateur. — m1, m2, m3. Pinces de Mohr. — r1. Robinet à pointeau réglant le débit de l'air comprimé. — r2. Robinet à pointeau réglant les débits du propane de combustion. — r3. Robinet à pointeau réglant les débits du « propane à réformer ». — r4. Robinet à pointeau réglant le débit d'essence. — r5, r6. Robinets à pointeau réglant les débits de gas-oil. — r7. Robinet à pointeau ouvrant ou interrompant le circuit du combustible liquide. — r8. Robinet à boisseau ouvrant ou interrompant le circuit du propane de combustion. — r9. Robinet à boisseau à trois voies permettant de mettre en communication le circuit du « propane à réformer » avec l'extérieur. — r10, r11, r12. Robinets à boisseau pour la sortie des gaz. — s. Spirale d'allumage. — tc. Couple thermo-électrique. — t1. Thermomètre pour l'air. — t2. Thermomètre pour le propane de combustion. — t3. Thermomètre pour le « propane à réformer ». — t4. Thermomètre pour les gaz évacués.

Dans le premier cas, on amorce la combustion avec de l'essence (réservoir E) que l'on remplace ensuite, au moment où la température de la chambre de combustion atteint 600° environ, par du gas-oil (réservoir G).

Dans le deuxième cas, on fait arriver, dans la chambre de combustion du propane (bombe P) immédiatement après introduction de l'air préchauffé.

Le propane sert dans ce cas à la fois à l'allumage et à l'entretien de la combustion.

Après l'allumage, on interrompt le courant électrique qui alimente le circuit de la spirale *s* et on arrête le préchauffage de l'air.

b) *Marche en combustion.* — La combustion qui, une fois amorcée, se produit d'une façon régulière à l'intérieur de la chambre *cc* est une combustion *avec* flamme. Cette flamme se maintiendra durant toute l'opération.

Après avoir réglé le débit du combustible, en fonction de la quantité d'air introduite, à l'aide des dispositifs indiqués dans la figure 3 : compteurs, débitmètres et compte-gouttes, on attend que la masse réfractaire contenue dans le tube soit portée au rouge sur toute sa longueur et que la température indiquée par le couple thermo-électrique se stabilise.

c) *Marche en cracking.* — A ce moment on introduit, dans la branche droite du tube (arrivée I3), le « propane à réformer » dont le débit est établi en fonction des différents rapports : propane à réformer/combustible, envisagés.

Le « propane à réformer », passant à travers la masse réfractaire au rouge (branche descendante de l'appareil), subit un cracking partiel (reforming) et donne naissance à un *gaz réformé* qui se mélange aux fumées produites par la combustion.

Dans le cas de l'utilisation du propane à la fois comme combustible et comme gaz à réformer, on peut aussi introduire une partie ou même la totalité du « propane à réformer » dans la chambre de combustion en même temps que la quantité de propane destinée à la combustion (arrivée I2). Avant de procéder à la prise d'un échantillon du mélange gazeux final, on attend que la température devienne à nouveau constante à l'intérieur du tube, où l'effet endothermique du cracking provoque, après introduction du « propane à réformer », un abaissement de température d'autant plus sensible que le débit du propane est plus rapide.

Le régime de reforming « combustion avec flamme » se ramène donc à la succession d'une

combustion *avec* flamme du combustible liquide ou gazeux et d'un cracking partiel (reforming) du « propane à réformer ».

## 2. — RÉGIME DE REFORMING « COMBUSTION SANS FLAMME »

a) *Mise en marche.* — La mise en marche de l'appareil s'opère exactement comme il a été décrit au paragraphe 1a (Régime de reforming « combustion avec flamme »).

b) *Marche en combustion.* — Après avoir porté au rouge toute la masse réfractaire contenue dans le tube par une « combustion avec flamme » (paragraphe 1b) on suspend pendant quelques instants l'introduction du combustible dans la chambre de combustion en même temps que l'on en fait arriver une certaine quantité dans la branche droite du tube. De ce fait, l'air froid qui continue à arriver dans la chambre gauche de l'appareil, provoque le refroidissement de la chambre de combustion et de la couche superficielle de la masse réfractaire contenue dans cette branche, tandis que la combustion, qui se poursuit dans la région du tube située au-dessous de la bifurcation, maintient cette région à haute température.

La reprise de l'écoulement du combustible dans la branche gauche du tube, après refroidissement suffisant de la chambre de combustion et de la couche superficielle de l'emplissage réfractaire, n'entraîne plus la formation de la flamme dans la chambre de combustion.

En même temps que l'on reprend l'introduction du combustible dans la branche gauche du tube, on supprime son arrivée dans la branche droite. La combustion se développe ainsi *sans* flamme au-dessous de la surface de la masse d'emplissage et présente tous les caractères d'une oxydation ménagée (combustion lente). Les produits d'oxydation intermédiaires qui en résultent (aldéhydes, peroxydes, peracides) se décomposent dans la région inférieure du tube maintenue à haute température.

Cette décomposition, étant exothermique, assure le maintien « au rouge » de la branche descendante du tube.

Cette marche constitue ce que nous avons appelé « la marche en combustion *sans* flamme ».

c) *Marche en cracking.* — Pour passer ensuite à la marche en cracking, on procède comme il a été indiqué au paragraphe 1c.

On peut donc considérer le régime de reforming

« *combustion sans flamme* » comme la succession d'une combustion *sans flamme* et d'un cracking partiel (reforming) du propane.

Nous donnerons encore, plus loin, certains détails sur les deux régimes de reforming étudiés, ainsi que sur leurs caractéristiques essentielles.

### III. — PRISE DES ÉCHANTILLONS DE GAZ POUR L'ANALYSE MÉTHODE ET APPAREIL D'ANALYSE DÉTERMINATION DES POUVOIRS CALORIFIQUES

Les prélèvements des échantillons de gaz pour l'analyse ont été effectués, par le jeu des robinets r11 et r12 (fig. 3) après refroidissement (réfrigérants R1 à R4) et épuration (tours d'épuration T1 et T2) des mélanges gazeux produits. Nous avons utilisé à cet effet le vase de Mariotte (bouteilles Mariotte).

Les échantillons prélevés ont été analysés à l'aide de l'appareil J. Hermann Moritz, basé sur la méthode d'analyse d'Orsat, qui consiste dans une série d'absorptions successives des différents constituants des mélanges gazeux à analyser dans des solutions absorbantes spécifiques : solution de potasse (anhydride carbonique), eau de brome saturée (hydrocarbures non saturés), solution alcaline de pyrogallol (oxygène), solution acide de chlorure cuivreux (oxyde de carbone). L'hydrogène et les hydrocarbures saturés ont été dosés par combustion respectivement à 350° et 800°, dans un petit four électrique rempli d'oxyde de cuivre. Les teneurs en azote ont été calculées par différence.

La détermination des pouvoirs calorifiques des mélanges gazeux obtenus a été effectuée à l'aide d'un calorimètre Junkers en brûlant ces mélanges dans le bec de gaz b3 (fig. 3). Le calorimètre Junkers nous a servi uniquement pour la détermination des pouvoirs calorifiques des gaz produits par les régimes « stables » (régimes de reforming « combustion avec flamme »), tandis que les pouvoirs calorifiques des gaz produits par les régimes « instables » (régimes de reforming « combustion sans flamme ») ont été calculés sur la base des analyses.

## EXPOSÉ DES RECHERCHES

### I. — ESSAIS PRÉLIMINAIRES

Faisant suite à une série d'expériences de reforming au cours desquelles nous avons utilisé le gas-oil comme combustible et le propane commercial comme gaz à réformer, expériences desti-

nées à nous fournir quelques observations préliminaires sur le fonctionnement de l'appareil, l'ensemble des recherches effectuées dans le cadre de notre programme de travail repose sur le principe de l'utilisation du *propane commercial* à la fois comme *combustible* et comme *gaz à réformer*.

L'introduction de ce gaz dans l'appareil peut se faire de trois façons différentes :

1° Introduction dans la chambre de combustion cc (branche gauche du tube, fig. 2) *uniquement* de la quantité de propane correspondant à la combustion théorique complète et injection de la quantité de ce gaz destinée à être réformée dans la « branche droite du tube ».

2° Introduction de la *totalité* du propane (combustible + gaz à réformer) dans la chambre de combustion.

3° Introduction dans cette chambre, en plus du volume de propane nécessaire à la combustion, d'une *partie de la fraction* de ce gaz destinée à être réformée, en ajoutant ensuite *le reste de cette fraction* dans la « branche droite » du tube. Cette alimentation de l'appareil se situe donc entre les deux marches extrêmes précédentes (1° et 2°).

Compte tenu de nos observations antérieures, nous avons, pour le début de nos recherches, adopté ce dernier mode d'alimentation.

Nous avons considéré que l'adoption du premier mode d'introduction du propane (1°) comporte le risque de provoquer un dégagement de chaleur trop considérable dans la chambre de combustion, pouvant conduire à la détérioration du tube. Pour absorber une partie des calories dégagées dans cette chambre nous avons donc jugé utile de superposer à la combustion le cracking d'une quantité supplémentaire de propane. On peut admettre, en effet, que les réactions de cracking qui se développent dans la chambre de combustion limiteraient par leur effet endothermique la montée exagérée de la température dans la « branche gauche » du tube.

En ce qui concerne la combustion même, elle peut être conduite « avec flamme » ou « sans flamme » ainsi que nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre « Fonctionnement de l'appareil ».

Les premiers essais, dont nous donnons ci-après les résultats chiffrés, ont été des essais de reforming « combustion avec flamme ».

Ces essais devaient nous fixer sur un ordre de grandeur approximatif des variables « air » et « propane » en fonction de la composition et du pouvoir calorifique du mélange gazeux produit.

*Propane commercial mis en œuvre.*

*Composition* (analyse effectuée avec l'appareil Hermann-Moritz).

|                                                              |         |
|--------------------------------------------------------------|---------|
| Anhydride carbonique.....                                    | 1,0 %   |
| Hydrocarbures non-saturés (surtout du propylène) .....       | 16,8 %  |
| Oxygène .....                                                | 0,8 %   |
| Oxyde de carbone.....                                        | 1,6 %   |
| Hydrogène .....                                              | 0,2 %   |
| Hydrocarbures saturés (surtout du propane et du butane)..... | 70,4 %  |
| Azote .....                                                  | 9,2 %   |
| Total.....                                                   | 100,0 % |

*Pouvoir calorifique* (calorimètre Junkers).

P.C. : 20 850 kcal/m<sup>3</sup>.

*Caractéristiques de l'alumine employée comme masse d'emplissage du tube.*

*Type* : Gammagel Electro-Qualité « U ».

*Composition* :

|                                                |                 |
|------------------------------------------------|-----------------|
| Alumine (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )..... | 92,00 %         |
| Soude (Na <sub>2</sub> O) .....                | moins de 1,00 % |

|                                                     |                 |
|-----------------------------------------------------|-----------------|
| Silice (SiO <sub>2</sub> ) .....                    | moins de 0,10 % |
| Oxyde de fer (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )..... | 0,1-0,2 %       |
| Titane (TiO <sub>2</sub> ) .....                    | moins de 0,05 % |
| Perte au feu à 1 000°.....                          | 7-8 %           |

*Poids spécifique apparent* : 0,92.

*Volume des pores* : 72 %.

*Surface spécifique* : 285 m<sup>2</sup>/g.

Les cinq régimes d'alimentation, dont les caractéristiques et les résultats chiffrés sont reportés dans le Tableau I, ont été établis sur les bases suivantes :

Augmentation progressive du débit d'air : de 6 litres par minute (360 litres/heure) à 14 litres par minute (840 litres/heure).

Introduction d'un *volume total* de propane de 100 litres/heures, correspondant à l'introduction de 360 litres d'air par heure.

Calcul des *volumes totaux* de propane pour les quatre autres régimes d'alimentation sur la base du rapport 100 litres propane/360 litres air.

Introduction de la moitié du propane dans la « branche gauche » et de l'autre moitié dans la « branche droite » de l'appareil.

TABLEAU I. — *Reforming « combustion avec flamme »*

Volume apparent total d'alumine : 0,2 litre

| Numéro de l'essai .....             |                                   | 1a      | 2a    | 3a      | 5a    | 4a    |
|-------------------------------------|-----------------------------------|---------|-------|---------|-------|-------|
| Débit de l'air .....                | l/h                               | 360     | 480   | 600     | 720   | 840   |
| Propane « à gauche » .....          | l/h                               | 52      | 66,5  | 83      | 106,2 | 122   |
| Propane « à droite » .....          | l/h                               | 49,5    | 68,7  | 84,3    | 105   | 123,4 |
| Propane total .....                 | l/h                               | 101,5   | 135,2 | 167,3   | 211,2 | 245,4 |
| Air + propane/alumine .....         | m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> h  | 2 307,5 | 3 075 | 3 836,5 | 4 656 | 5 427 |
| Propane/alumine .....               | m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h | 507,5   | 676   | 836,5   | 1 056 | 1 227 |
| Température « à la fourche » .....  | ° C                               | 785     | 780   | 790     | 820   | 835   |
| Pouvoir calorifique (Junkers) ..... | kcal/m <sup>3</sup>               | 3 896   | 4 011 | 4 241   | 4 330 | 4 290 |
| Composition des gaz en %            | Anhydride carbonique .....        | 8,3     | 7,6   | 7,0     | 6,8   | 7,2   |
|                                     | Hydrocarbures non saturés.....    | 1,8     | 2,4   | 3,5     | 3,9   | 5,8   |
|                                     | Oxygène .....                     | 0,4     | 0,6   | 0,7     | 0,4   | 0,5   |
|                                     | Oxyde de carbone.....             | 5,8     | 6,1   | 7,9     | 6,8   | 5,3   |
|                                     | Hydrogène .....                   | 6,6     | 7,9   | 8,6     | 8,7   | 7,9   |
|                                     | Hydrocarbures saturés .....       | 11,4    | 12,3  | 13,2    | 14,3  | 16,2  |
|                                     | Azote (par différence) .....      | 65,7    | 63,1  | 59,1    | 59,1  | 57,1  |

Ainsi que le montrent les chiffres du Tableau I, les débits de propane « à gauche » et « à droite » au moment des prises d'essais ont été légèrement différents de ceux qui ont été déterminés par

calcul sur la base des *considérations* précédentes. Cela ne nous a toutefois pas empêché de faire quelques observations utiles sur cette première série de cinq essais.

### Observations.

1° Les pouvoirs calorifiques des mélanges gazeux obtenus au cours des essais 1 a-4 a augmentent progressivement et parallèlement à l'augmentation des teneurs en hydrogène et en hydrocarbures saturés et non saturés.

2° Le pouvoir calorifique du gaz produit par le régime 5 a présente une légère diminution par rapport au pouvoir calorifique du gaz produit par le régime précédent (4 a).

Une légère diminution du pourcentage d'hydrogène est aussi indiquée par l'analyse du gaz obtenu au cours de l'essai 5 a.

Cependant les teneurs en hydrocarbures saturés et non saturés de ce gaz sont supérieures à celles du mélange gazeux produit au cours de l'essai précédent (4 a). Ceci nous a fait supposer que le cracking *global* du propane dans le cas du régime 5 a s'est traduit par la formation d'une quantité plus élevée d'hydrocarbures non saturés et, surtout, d'*hydrocarbures saturés* inférieurs (méthane, éthane). De ce fait, le pouvoir calorifique du gaz obtenu au cours de cet essai, s'est trouvé diminué, malgré l'augmentation des pourcentages d'hydrocarbures.

3° Les teneurs en hydrogène de tous les mélanges gazeux obtenus au cours de cette première série d'essais, variant de 6,6 à 8,7 %, sont beaucoup trop faibles par rapport au chiffre de 20 % que nous devons atteindre, sinon dépasser, pour que des mélanges semblables présentent un certain intérêt comme gaz domestiques.

Sur la base de ces quelques observations, nous avons considéré que la continuation de cette première série d'essais par l'augmentation de l'alimentation de l'appareil en air et propane n'était pas nécessaire. Nous nous sommes donc arrêté à un régime d'alimentation défini par le rapport 200-250 litres propane par heure/840 litres air par heure, produisant un mélange gazeux d'un pouvoir calorifique supérieur à 4 000 kcal/m<sup>3</sup>.

Il nous restait à chercher à améliorer la teneur en hydrogène des gaz produits, par la catalyse et par la « combustion *sans* flamme » ou par l'effet combiné de ces deux facteurs.

Une nouvelle série d'essais nous a permis de tirer d'abord quelques enseignements précieux quant à l'action des catalyseurs métalliques favorisant l'augmentation du pourcentage en hydrogène.

Nous avons pu constater, en effet, que l'alumine exerçait une action de plus en plus favorable sur la formation de l'hydrogène au fur et à mesure qu'elle s'imprégnait d'oxydes métalliques prove-

nant de l'oxydation de certaines parties métalliques de l'appareil (manchon d'acier ordinaire de la chambre de combustion, couvercles et raccords de laiton).

A la suite de l'introduction accidentelle dans l'appareil d'une partie de la solution saturée de nitrate de nickel contenue dans le débitmètre du propane « à droite » (D3, fig. 3), l'effet catalytique de la masse d'emplissage, favorisant la formation de l'hydrogène, s'est trouvé sensiblement accru, ainsi que le prouvent les deux analyses suivantes (Tableau II).

TABLEAU II. — *Reforming « combustion avec flamme »*  
Volume apparent total d'alumine : 0,2 litre  
Débit de l'air : 840 litres/heure

| Numéro de l'essai .....     |                                 | 1b   | 2b   |
|-----------------------------|---------------------------------|------|------|
| Propane « à gauche » .....  |                                 | 1/h  |      |
| Propane « à droite » .....  |                                 | 1/h  |      |
| Propane total .....         |                                 | 1/h  |      |
| Composition des gaz<br>en % | Anhydride carbonique .....      | 6,3  | 5,8  |
|                             | Hydrocarbures non saturés ..... | 3,7  | 2,6  |
|                             | Oxygène .....                   | 0,6  | 0,6  |
|                             | Oxyde de carbone .....          | 8,8  | 9,8  |
|                             | Hydrogène .....                 | 11,4 | 12,6 |
|                             | Hydrocarbures saturés .....     | 11,4 | 12,4 |
|                             | Azote (par différence) .....    | 57,8 | 56,2 |

TABLEAU III. — *Reforming « combustion sans flamme »*  
Volume apparent total du catalyseur : 0,2 litre  
Débit de l'air : 840 litres/heure.

| Numéro de l'essai.....                      |                                      | 1c    | 2c    | 3c     | 4c    |
|---------------------------------------------|--------------------------------------|-------|-------|--------|-------|
| Nature de l'alumine.....                    |                                      | neuve |       | usagée |       |
| Propane « à gauche ». 1/h                   |                                      | 113,2 | 113,2 | 122    | 114,5 |
| Propane « à droite ». 1/h                   |                                      | 111,4 | 124   | 115    | 144   |
| Propane total ..... 1/h                     |                                      | 224,6 | 237,2 | 237    | 258,5 |
| Température « à la four-<br>che » ..... ° C |                                      | 590   | 360   | 660    | --    |
| Composition des gaz en %                    | Anhydride carbonique.                | 4,8   | 5,4   | 3,8    | 3,8   |
|                                             | Hydrocarbures non sa-<br>turés ..... | 9,6   | 10,4  | 6,2    | 4,2   |
|                                             | Oxygène .....                        | 0,8   | 1     | 0,8    | 0,9   |
|                                             | Oxyde de carbone.....                | 9     | 7,2   | 13     | 12,9  |
|                                             | Hydrogène .....                      | 11,6  | 9,3   | 16,6   | 17,2  |
|                                             | Hydrocarbures saturés.               | 11,2  | 12,5  | 10,4   | 11,4  |
|                                             | Azote (par différence)..             | 53    | 54,2  | 48,8   | 49,6  |

Une autre série d'essais nous a permis de reconnaître l'influence très favorable de la « combustion sans flamme » sur la formation de l'hydrogène.

Une partie de ces nouveaux essais a été effectuée avec de l'alumine « neuve » comme masse d'emplissage de l'appareil, l'autre partie étant conduite en présence d'alumine souillée d'oxydes métalliques (alumine « usagée ») la même que celle que nous avons employée dans nos essais 1 b et 2 b (Tableau II).

Voici les résultats chiffrés obtenus au cours de ces derniers essais (Tableau III).

### Observations

1° Les chiffres correspondant aux teneurs en hydrogène des mélanges gazeux produits au cours des essais 1 c-4 c indiquent que la combustion « sans flamme » favorise sensiblement la formation de ce gaz. Cela est vrai dans le cas de l'utilisation de l'alumine « neuve » (essais 1 c et 2 c) et, surtout, dans le cas de l'emploi de l'alumine « usagée » (essais 3 c et 4 c).

2° L'augmentation des pourcentages d'hydrogène en régime de reforming « combustion sans flamme » est accompagnée de l'augmentation des

pourcentages en oxyde de carbone et de la diminution des teneurs en hydrocarbures saturés et en anhydride carbonique.

3° Tous les régimes établis au cours de ces quatre derniers essais ont été « instables ». La « zone rouge » qui s'est formée dans la branche descendante de l'appareil par la destruction exothermique des produits intermédiaires de la combustion lente (développée dans la branche gauche du tube) s'est déplacée assez rapidement vers le bas du tube en entraînant finalement la disparition de tout phénomène de combustion et de cracking.

Une nouvelle série d'essais nous a confirmé l'observation relative à l'influence défavorable de la flamme sur la formation de l'hydrogène. Nous avons pu constater que la présence d'une flamme dans la chambre de combustion ou dans toute autre région du tube (par exemple dans la « région de la fourche », où la flamme est apparue à un moment donné, grâce à une excavation formée accidentellement à l'intérieur de la masse d'alumine) détermine toujours la formation de mélanges gazeux moins riches en hydrogène que ceux qui sont produits en régime de reforming « combustion sans flamme » (Tableau IV).

TABLEAU IV.  
Reforming « combustion avec ou sans flamme »  
Alumine usagée (volume apparent total : 0,2 litre).  
Débit de l'air : 840 litres/heure.

| Numéro de l'essai .....         |                                | 1 d                                        | 2 d | 3 d                 | 4 d   | 5 d         | 6 d  |
|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------|-----|---------------------|-------|-------------|------|
| Nature de la combustion .....   |                                | Flamme<br>dans la chambre<br>de combustion |     | Flamme à la fourche |       | Sans flamme |      |
| Propane « à gauche » .....      | 1/h                            | 114                                        | 220 | 115                 | 117,5 | 118         | 118  |
| Propane « à droite » .....      | 1/h                            | 110                                        | 0   | 110                 | 109   | 103         | 103  |
| Propane total .....             | 1/h                            | 224                                        | 220 | 225                 | 226,5 | 221         | 221  |
| Température « à la fourche » .. | ° C                            | 830                                        | 940 | 580                 | 410   | 590         | 590  |
| Nature du régime .....          |                                | Stable                                     |     | Stable              |       | Instable    |      |
| Composition des gaz<br>en %     | Anhydride carbonique .....     | 6,7                                        | 7   | 6,8                 | 7,2   | 1,6         | 2    |
|                                 | Hydrocarbures non saturés .... | 6,5                                        | 9,4 | 10                  | 10,2  | 5           | 4,2  |
|                                 | Oxygène .....                  | 0,4                                        | 0,8 | 0,4                 | 0,5   | 0,6         | 0,6  |
|                                 | Oxyde de carbone .....         | 8,4                                        | 7,4 | 8,8                 | 8,3   | 17,2        | 18,2 |
|                                 | Hydrogène .....                | 11,6                                       | 10  | 12,4                | 11,8  | 20,8        | 21,8 |
|                                 | Hydrocarbures saturés .....    | 7,1                                        | 9,4 | 10,4                | 10,2  | 8,2         | 9,6  |
|                                 | Azote (par différence) .....   | 59,3                                       | 56  | 51,2                | 51,8  | 46,6        | 43,6 |

Nous observons que les pourcentages en hydrogène des gaz obtenus au cours des essais 5 d et 6 d dépassent 20 % et sont sensiblement supérieurs à ceux des gaz produits au cours des essais 3 c et 4 c (Tableau III). Il est vraisemblable que cette augmentation est due au fait que l'alumine « usagée » s'est progressivement imprégnée d'oxydes métalliques durant les dernières expériences, favorisant ainsi de plus en plus la formation de l'hydrogène. En examinant la masse d'alumine après l'essai 6 d nous avons, en effet, constaté qu'elle était fortement colorée en gris-brun.

A la suite de cette dernière série d'essais, l'orientation de nos expériences ultérieures nous est apparue comme étant très nettement déterminée, celles-ci devant constituer une étude systématique de *l'influence des catalyseurs métalliques en régime de reforming « combustion sans flamme »*.

Cependant, avant d'entreprendre cette étude systématique, nous avons considéré qu'il était nécessaire d'aborder le problème de la *stabilisation*

du régime de reforming « combustion sans flamme ». En effet, tout l'intérêt de ce régime pour une éventuelle application industrielle nous semblait dépendre de la possibilité de l'entretenir pendant une durée suffisante.

Nous avons choisi pour alimenter l'appareil le rapport 200 litres propane par heure/840 litres air par heure et nous avons distribué les 200 litres de propane dans des proportions différentes entre la branche gauche et la branche droite du tube.

La masse d'emplissage utilisée au cours de cette série d'essais a été constituée par de l'alumine activée imprégnée d'oxyde de nickel.

Cette masse catalytique a été préparée par immersion de l'alumine activée dans une solution saturée de nitrate de nickel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), évaporation de la solution et calcination pendant deux heures au rouge vif de l'alumine imprégnée. La teneur en nickel de la masse catalytique a été de 3 % par rapport au poids de l'alumine.

Les résultats chiffrés de ces nouveaux essais ont été rassemblés dans le tableau V.

TABLEAU V. — *Reforming « combustion sans flamme »*  
Catalyseur : alumine activée imprégnée d'oxyde de nickel. — Ni 3 %  
Volume apparent total du catalyseur : 0,2 litre.  
Débit de l'air : 840 litres/heure.  
Débit total du propane : 200 litres/heure.

| Numéro de l'essai .....              |                                 | 1 e      | 2 e      | 3 e      | 4 e      | 5 e      | 6 e            | 7 e      |
|--------------------------------------|---------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------------|----------|
| Propane « à gauche » .....1/h        |                                 | 200      | 175      | 150      | 125      | 100      | 75             | 50       |
| Propane « à droite » .....1/h        |                                 | 0        | 25       | 50       | 75       | 100      | 125            | 150      |
| Température « à la fourche » .....°C |                                 | 580      | 590      | 570      | 580      | 600      | 590            | 590      |
| Nature du régime .....               |                                 | instable | instable | instable | instable | instable | presque stable | instable |
| Composition des gaz<br>en %          | Anhydride carbonique .....      | 1,4      | 1        | 1,5      | 1,2      | 1        | 3,6            | 3,9      |
|                                      | Hydrocarbures non saturés ..... | 3,6      | 3,6      | 4,1      | 3,8      | 3,4      | 4,5            | 4,5      |
|                                      | Oxygène .....                   | 0,4      | 0,4      | 0,4      | 0,6      | 0,4      | 0,4            | 0,5      |
|                                      | Oxyde de carbone .....          | 18,8     | 19,4     | 19       | 19       | 19       | 13,9           | 14,1     |
|                                      | Hydrogène .....                 | 23,4     | 22,5     | 22,8     | 22,4     | 22,4     | 18,8           | 20,2     |
|                                      | Hydrocarbures saturés .....     | 6,4      | 6,2      | 6        | 6        | 5,8      | 8,4            | 10,2     |
| Azote (par différence) .....         |                                 | 46       | 46,9     | 46,2     | 47       | 48       | 50,4           | 46,6     |

Voici les observations auxquelles ont donné lieu les résultats des sept essais précédents :

1° Les cinq premiers régimes (1e-5e) ont été tous « instables ». Cependant la descente de la « zone rouge », très rapide pour le régime 1e, a été beaucoup plus lente dans le cas du régime 5 e

2° Le régime 6 e a été « presque stable ». Nous

avons pu conserver ce régime pendant 45 minutes sans qu'un déplacement appréciable de la « zone rouge » vers le bas du tube ait eu lieu durant cet intervalle de temps.

3° Le régime 7 e a été « instable » mais son instabilité s'est manifestée par la tendance de la « zone rouge » à remonter rapidement vers la

chambre de combustion. Dès que cette zone eut atteint la surface de l'alumine (dans la branche gauche du tube) la flamme est apparue dans la chambre de combustion provoquant immédiatement un changement appréciable dans la composition du mélange gazeux produit :

$$\begin{array}{rcl}
 \text{CO}_2 & = & 6,5 \% \\
 \text{C}_n\text{H}_m & = & 5,1 \% \\
 \text{O}_2 & = & 0,4 \% \\
 \text{CO} & = & 7,5 \% \\
 \text{H}_2 & = & 9,7 \% \\
 \text{C}_n\text{H}_{n+\alpha} & = & 9,2 \% \\
 \text{N}_2 & = & 61,6 \%
 \end{array}$$

4° Les compositions des mélanges gazeux produits par les régimes 1 e - 5 e sont, à peu de différences près, identiques. Ces mélanges contiennent 22-23 % d'hydrogène, 19 % environ d'oxyde de carbone, 3-4 % d'hydrocarbures non saturés, 1-1,5 % d'anhydride carbonique et 6 % environ d'hydrocarbures saturés.

5° Le régime « presque stable » (6 e) produit un gaz moins riche en hydrogène (18,8 %) et en oxyde de carbone (13,9 %) et contenant un peu plus d'anhydride carbonique (3,6 %), d'hydrocarbures non saturés (4,5 %) et d'hydrocarbures saturés (8,4 %).

6° L'analyse du gaz produit par le régime « instable » 7 e indique une légère augmentation des teneurs en hydrogène (20,2 %) et en hydrocarbures saturés (10,2 %) par rapport aux pourcentages de ces composés gazeux obtenus au cours de l'essai précédent (6 e).

Toutes ces observations relatives à la *stabilité* des régimes de *reforming* « *combustion sans flamme* », établis au cours des essais 1 e - 7 e et à la composition des mélanges gazeux produits par ces régimes nous ont amené à tirer quelques conclusions encourageantes, nous permettant d'envisager sous un jour favorable le développement ultérieur de notre travail.

L'obtention de gaz suffisamment riches en hydrogène ( $\text{H}_2 > 20 \%$ ) nous a semblé dès ce moment comme étant parfaitement possible grâce à l'effet combiné de la *combustion sans flamme* et de la *catalyse*.

La *stabilisation* des régimes de *reforming* « *combustion sans flamme* » nous est apparue réalisable par une distribution appropriée du propane total entre la branche gauche et la branche droite de l'appareil.

Nous avons, d'autre part, pensé qu'une alimentation convenable (par exemple une alimentation intermédiaire entre celles correspondant aux

essais 5 e et 6 e) donnerait lieu à la formation d'un mélange gazeux de caractéristiques satisfaisantes, la stabilisation du système *combustion lente-cracking* pouvant être assurée, dans ce cas, par la fixation sur place de la zone de combustion lente grâce à un chauffage externe modéré de cette zone ou à un léger préchauffage de l'air et du propane.

Ce problème ne serait que d'ordre technique, relevant de la mise au point d'un dispositif de récupération des calories contenues dans les gaz chauds éliminés par l'orifice inférieur du tube.

Pour ce qui a trait à l'accroissement des pourcentages d'hydrogène en régime de *reforming* « *combustion sans flamme* », nous avons cru pouvoir trouver une explication plausible en tenant compte de nos observations relatives aux deux marches différentes de l'appareil.

Nous avons remarqué, en effet, que la combustion *avec flamme* provoque dans la chambre de combustion un fort dégagement de chaleur qui porte la température de cette chambre à 900-1 000°. Dans ces conditions, l'excès de propane introduit dans la branche gauche du tube en même temps que la quantité de propane destinée à l'entretien de la combustion, subirait un cracking assez avancé, donnant naissance à une certaine quantité d'hydrogène. Le milieu dans la chambre de combustion étant oxydant, l'hydrogène, qui brûle à une température beaucoup moins élevée que les hydrocarbures, s'oxyderait le premier. De ce fait, le pourcentage d'hydrogène dans les gaz produits par le *reforming* « *combustion avec flamme* » se trouverait diminué.

Dans le cas de la combustion *sans flamme*, les processus d'oxydation ménagée élimineraient l'oxygène bien avant que l'élévation de la température dépassât le seuil correspondant au commencement du cracking du propane. Ainsi, l'hydrogène qui résulte du cracking de l'excès de ce gaz dans la branche descendante du tube, ne se trouvant plus en présence d'oxygène, serait soustrait à toute combustion.

Pour vérifier ces suppositions et prouver ainsi que l'accroissement du pourcentage en hydrogène est favorisé par une combustion à *basse température* (« oxydation ménagée ») précédant le cracking, plutôt que par l'*absence même* de la flamme, nous avons effectué un nouvel essai en opérant deux prises d'échantillons successives (Air : 840 l/h., propane « à gauche » = 0 l/h., propane « à droite » = 200 l/h.).

La première prise a été effectuée à un moment où la température dans la région de la fourche était de 900-1 000°, tandis que la deuxième a été

opérée un peu plus tard, au moment où la température dans cette région n'était que de 100-150° et que la « zone rouge » était descendue assez bas, vers la partie inférieure de la branche descendante du tube.

Voici les résultats des analyses de ces deux échantillons de gaz (Tableau VI).

TABLEAU VI. — *Reforming « combustion sans flamme »*

Catalyseur : alumine activée imprégnée d'oxyde de nickel. — Ni 3 %

Volume apparent total du catalyseur : 0,2 litre.

Débit de l'air : 840 litres/heure.

Débit du propane « à gauche » : néant.

Débit du propane « à droite » : 200 litres/heure

Régime instable.

| Numéro de l'essai .....         |                              | 1 f       | 2 f     |
|---------------------------------|------------------------------|-----------|---------|
| Température à la fourche ....°C |                              | 950-1 000 | 100-150 |
| Composition des gaz<br>en %     | Anhydride carbonique ....    | 3,8       | 1       |
|                                 | Hydrocarbures non saturés..  | 5,2       | 4,5     |
|                                 | Oxygène .....                | 0,6       | 0,5     |
|                                 | Oxyde de carbone .....       | 13,4      | 18,6    |
|                                 | Hydrogène .....              | 17,4      | 22,8    |
|                                 | Hydrocarbures saturés .....  | 9         | 7,2     |
|                                 | Azote (par différence) ..... | 50,6      | 45,4    |

Il semble ainsi être prouvé que lorsque l'excès de propane se craque à très haute température en présence d'oxygène, l'hydrogène qui en résulte brûle, au moins partiellement.

La première prise d'échantillon (1 f) étant opérée à un moment où la combustion se développait à la fourche, l'excès de propane se trouvait dans un milieu oxydant à très haute température (950-1 000°). Une partie de l'hydrogène formé par le cracking de cet excès a donc pu s'oxyder. D'autre part, dans le cas de la deuxième prise d'échantillon (2 f), la combustion lente développée entre la région de la fourche (100-150°) et la « zone rouge » a éliminé l'oxygène avant que le cracking de l'excès de propane commence. Celui-ci a donc eu lieu dans un milieu exempt d'oxygène et l'hydrogène résultant a pu échapper intégralement à toute oxydation.

L'analyse de ce dernier échantillon de gaz étant, à peu de différences près, identique à celle de l'échantillon prélevé dans le cas de l'essai 1 e, notre interprétation du phénomène se trouve renforcée.

Nous basant sur ces observations nous considérons avoir acquis suffisamment d'éléments

d'appréciation préliminaires pour passer à l'étude systématique du *reforming « combustion sans flamme »* en présence de catalyseurs métalliques.

## II. — ESSAIS SYSTÉMATIQUES

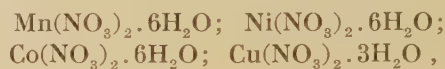
### 1. — CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

#### a) *Masses d'emplissage du tube*

Nous avons successivement utilisé, comme masses d'emplissage du tube, l'alumine activée, l'alumine activée imprégnée d'oxydes de manganèse, de nickel, de cobalt, de molybdène et de cuivre et, finalement, le quartz.

L'alumine activée a été du même type et des mêmes caractéristiques que celle qui a été employée au cours de nos essais préliminaires (Gammagel-Electro-« U »).

Les catalyseurs au manganèse, nickel, cobalt et cuivre ont été préparés par immersion de l'alumine activée dans les solutions saturées des nitrates correspondants de ces métaux



évaporation et, enfin, calcination au rouge vif des granules d'alumine imprégnés.

Les catalyseurs au molybdène ont été obtenus par immersion de l'alumine activée dans une solution ammoniacale de monohydrate de molybdène ( $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), évaporation, puis calcination au rouge vif de l'alumine imprégnée.

La teneur en manganèse, nickel, cobalt, molybdène et cuivre d'une première série de masses catalytiques a été de 3 % par rapport au poids de l'alumine.

Les catalyseurs à 3 % de nickel, cobalt et molybdène, ayant manifesté une action favorable à l'augmentation des teneurs en hydrogène des mélanges gazeux produits, nous avons préparé et expérimenté aussi trois masses catalytiques contenant respectivement 10 % de ces trois éléments.

L'utilisation du catalyseur à 10 % de molybdène n'ayant pas donné lieu à un changement sensible des compositions des gaz produits par rapport à celles des mélanges gazeux obtenus au cours des essais effectués en présence de la masse catalytique à 3 % de molybdène, nous avons renoncé à l'expérimentation de catalyseurs plus riches en molybdène et nous nous sommes limités, dans la suite, à deux catalyseurs à 15 % de nickel et de cobalt.

La masse d'emplissage de quartz utilisée finale-

ment provenait d'un tube de quartz opaque concassé. Le diamètre moyen des morceaux de quartz était de 5 mm.

### b) Propane

Le propane commercial employé au cours de tous ces essais avait la composition suivante :

|                                                               |         |
|---------------------------------------------------------------|---------|
| Anhydride carbonique.....                                     | 0,0 %   |
| Hydrocarbures non-saturés (surtout du propylène) .....        | 32,6 %  |
| Oxygène .....                                                 | 2,5 %   |
| Oxyde de carbone.....                                         | 0,0 %   |
| Hydrogène .....                                               | 0,0 %   |
| Hydrocarbures saturés (surtout du propane et du butane) ..... | 55,0 %  |
| Azote .....                                                   | 9,9 %   |
|                                                               | 100,0 % |

Son pouvoir calorifique était de 21 630 kcal/m<sup>3</sup>.

### c) Plan de travail

Pour chaque masse d'emplissage utilisée nous avons étudié la variation de la composition et du pouvoir calorifique des mélanges gazeux produits en régime de reforming « combustion sans flamme », en fonction des différentes alimentations en propane. Le débit de l'air a été maintenu constant : 840 litres/heure tandis que celui du propane a été augmenté progressivement de 33-35 litres/heure (volume correspondant à la combustion théorique complète) jusqu'à 240 litres/heure.

La totalité du propane a été introduite dans la chambre de combustion en même temps que l'air (tableaux VII à XXI).

Dans le cas de l'utilisation comme masse d'emplissage de l'alumine seule et des catalyseurs à 3 % de manganèse et de nickel, nous avons entrepris aussi une série d'essais parallèles en régime de reforming « combustion avec flamme » (tableaux VIII, X, XII).

Cette expérimentation devait nous permettre de comparer les deux régimes de reforming différents (combustion avec et sans flamme) pour toutes les alimentations en propane comprises dans l'intervalle : 33-35 litres/heure-240-250 litres/heure.

Les résultats chiffrés obtenus au cours de cet ensemble d'essais systématiques, rassemblés dans le quinze tableaux précédemment mentionnés, ont été reportés sur une série de diagrammes correspondant chacun à l'un de ces tableaux.

## 2. — CARACTÉRISTIQUES DES MÉLANGES GAZEUX OBTENUS

(Composition, pouvoir calorifique, densité)

Voici les observations que nous avons pu faire relativement à la composition, au pouvoir calorifique et à la densité des mélanges gazeux obtenus par reforming « combustion avec et sans flamme », en présence des différentes masses d'emplissage utilisées (1).

a) Alumine activée (tableaux VII et VIII, fig. 4 et 5)

### Composition des gaz

Reforming « combustion sans flamme ».

Hydrogène. — Pour les alimentations en propane variant de 33 litres/heure à 78 litres/heure, les

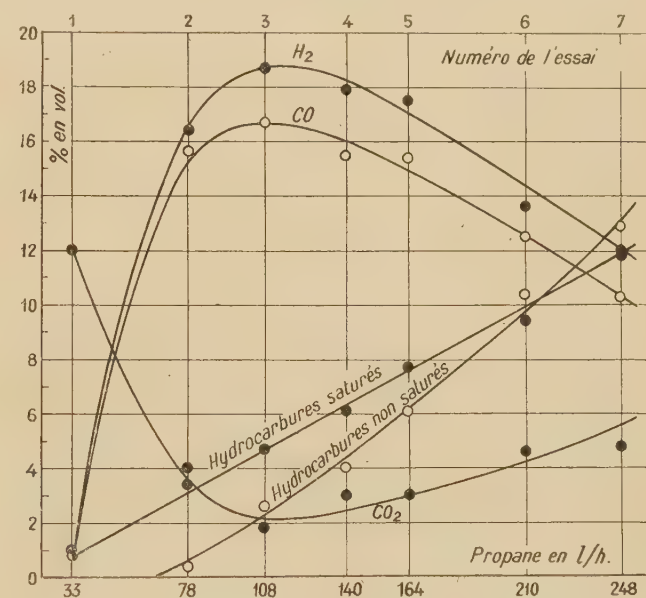


FIG. 4. — Reforming « combustion sans flamme ».

Catalyseur : alumine activée.

teneurs en hydrogène des mélanges gazeux obtenus augmentent rapidement (1,0 %-16,4 %). Les gaz les plus riches en hydrogène correspondent aux ali-

(1) Compte tenu des erreurs d'analyses effectuées avec l'appareil Hermann-Moritz ( $\pm 0,5$  à 1 % pour l'anhydride carbonique, les hydrocarbures non-saturés, l'oxygène, l'oxyde de carbone et l'hydrogène;  $\pm 1$  à 2 % pour les hydrocarbures saturés) ainsi que de l'impossibilité de déterminer avec cet appareil la nature même des hydrocarbures résultant du cracking, les chiffres correspondant aux pourcentages des différents composés gazeux, aux pouvoirs calorifiques et aux densités des mélanges gazeux obtenus nous ont indiqué uniquement l'ordre de grandeur de ces caractéristiques. Ces chiffres, déterminés par analyse ou calculés sur la base des résultats analytiques, nous ont conduit, toutefois, à des observations parfaitement valables sur le procédé de reforming étudié et nous ont permis de tirer des conclusions suffisamment sûres, à notre avis, sur les possibilités d'application industrielle de ce procédé.

mentations en propane comprises entre 78 litres/heure et 140 litres/heure (valeur maximum de la teneur en hydrogène déterminée : 18,7 % pour une alimentation de 108 litres/heure). Pour les alimentations supérieures à 140 litres/heure, les pour-

alimentations supérieures à 78 litres propane/heure, la courbe de l'oxyde de carbone se situe au-dessous de celle de l'hydrogène, à laquelle elle est presque parallèle. Les pourcentages maximum en oxyde de carbone correspondent aux alimentations en propane comprises entre 78 litres/heure et 140 litres/heure. Valeur maximum du pourcentage d'oxyde de carbone : 16,7 % (alimentation : 108 litres propane/heure). Pour un débit de propane de 248 litres/heure, la teneur en oxyde de carbone du mélange gazeux obtenu est de 10,3 %.

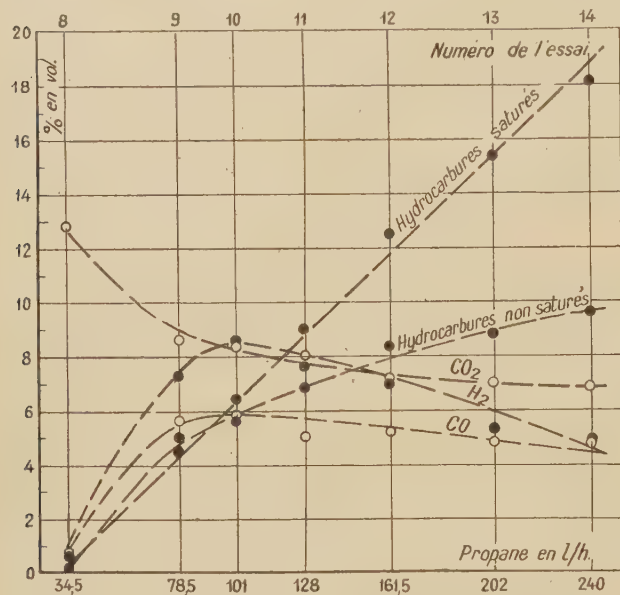


FIG. 5. — Reforming « combustion avec flamme ». Catalyseur : alumine activée.

centages en hydrogène diminuent progressivement. Au débit de 248 litres propane/heure correspond un gaz à 12,0 % d'hydrogène seulement.

**Oxyde de carbone.** — La courbe représentant la variation des pourcentages en oxyde de carbone a une allure semblable à celle qui correspond aux teneurs en hydrogène. Dans l'intervalle d'alimentation en propane 33-78 litres/heure, ces deux courbes sont pratiquement superposées. Pour les

**Anhydride carbonique.** — Dans l'intervalle d'alimentation 33-78 litres propane/heure, les pourcentages en anhydride carbonique diminuent. La courbe de l'anhydride carbonique atteint son minimum (1,8 % de CO<sub>2</sub>) pour le débit de propane auquel correspondent les valeurs maximum des teneurs en hydrogène et oxyde de carbone des mélanges gazeux produits (108 litres propane/heure). Les alimentations en propane supérieures à 108 litres/heure donnent lieu à une augmentation continue des pourcentages en anhydride carbonique (4,8 % de CO<sub>2</sub> pour l'alimentation de 248 litres propane/heure).

**Hydrocarbures saturés.** — Les teneurs en hydrocarbures saturés des gaz obtenus croissent progressivement avec l'augmentation de l'alimentation en propane de l'appareil (11,8 % pour le débit de 248 litres propane/heure).

**Hydrocarbures non-saturés.** — Les pourcentages des hydrocarbures non-saturés s'élèvent aussi continuellement avec l'augmentation des débits du propane. La courbe des hydrocarbures non-saturés s'inscrit au-dessous de celle des hydrocarbures saturés, mais elle présente une pente plus accen-

TABLEAU VII. — Reforming « combustion sans flamme »

Catalyseur : alumine activée

Volume apparent total du catalyseur : 0,2 litre.

Débit de l'air : 840 litres/heure.

| Numéro de l'essai .....                                      | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
|--------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Air/propane ..... l/l/h                                      | 25,45 | 10,75 | 7,775 | 6     | 5,125 | 4     | 3,39  |
| Vol. propane/vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h   | 165   | 390   | 540   | 700   | 830   | 1 050 | 1 240 |
| Vol. gaz produits (calculé) ... l/h                          | 786   | 1 108 | 1 200 | 1 252 | 1 330 | 1 350 | 1 388 |
| Teneur en azote des gaz prod. ... %                          | 84,4  | 59,9  | 55,2  | 53    | 49,9  | 49,1  | 47,8  |
| Vol. gaz prod./vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h | 3 930 | 5 540 | 6 000 | 6 260 | 6 650 | 6 750 | 6 940 |
| Pouvoir calorif. (calculé) kcal/m <sup>3</sup>               | —     | —     | 1 744 | 2 235 | 2 600 | 3 325 | 3 849 |
| Densité (calculée) .....                                     | —     | —     | 0,78  | 0,79  | 0,8   | 0,83  | 0,84  |

TABLEAU VIII. — *Reforming « combustion avec flamme »*

Catalyseur : alumine activée

Volume apparent total du catalyseur : 0,2 litre.

Débit de l'air : 840 litres/heure.

| Numéro de l'essai .....                                      | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    | 14    |
|--------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Air/propane .....l/l/h                                       | 24,35 | 10,7  | 8,32  | 6,56  | 5,2   | 4,16  | 3,5   |
| Vol. propane/vol. catal..m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h   | 172,5 | 392,5 | 505   | 640   | 807,5 | 1 010 | 1 200 |
| Vol. gaz produits (calculé)...l/h                            | 776   | 964   | 1 023 | 1 050 | 1 115 | 1 134 | 1 198 |
| Teneur en azote des gaz prod...%                             | 85,4  | 68,8  | 69,8  | 63,2  | 59,5  | 58,5  | 55,4  |
| Vol. gaz prod./vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h | 3 880 | 4 820 | 5 115 | 5 250 | 5 575 | 5 670 | 5 990 |
| Pouvoir calorif. (calculé) kcal/m <sup>3</sup>               | —     | —     | 2 085 | 2 570 | 3 016 | 3 680 | 4 131 |
| Densité (calculée) .....                                     | —     | —     | 0,91  | 0,88  | 0,89  | 0,91  | 0,92  |

tuée que cette dernière. Au débit de 248 litres propane/heure correspond une teneur en hydrocarbures non-saturés de 12,9 %.

#### *Reforming « combustion avec flamme ».*

La présence de la flamme dans la chambre de combustion entraîne la formation de mélanges gazeux dont la composition est très différente de celle des gaz produits par le régime de reforming « combustion sans flamme ».

*Hydrogène et oxyde de carbone.* — Le reforming « combustion avec flamme » produit des gaz beaucoup moins riches en hydrogène et oxyde de carbone (valeurs maximum correspondant à une alimentation en propane de 101 litres/heure : H<sub>2</sub> = 8,6 %, CO = 5,8 %).

*Anhydride carbonique.* — Au contraire, les teneurs en anhydride carbonique de ces gaz sont plus élevées que celles des mélanges gazeux obtenus en régime de reforming « combustion sans flamme ». Les pourcentages en anhydride carbonique diminuent continuellement à mesure que les débits de propane augmentent.

*Hydrocarbures saturés et non-saturés.* — Les teneurs en hydrocarbures saturés des gaz produits par reforming « combustion avec flamme » sont supérieures à celles des mélanges gazeux obtenus au cours des essais de reforming « combustion sans flamme ». La pente de la courbe des hydrocarbures saturés est plus accentuée dans le cas du reforming « combustion avec flamme ». Ce régime entraîne aussi pour les alimentations en propane inférieures à 190-200 litres/heure, une

augmentation sensible des pourcentages en hydrocarbures non-saturés. Cependant, pour les alimentations supérieures à 190-200 litres/heure, les teneurs en hydrocarbures non-saturés des gaz produits par reforming « combustion avec flamme » sont de plus en plus faibles que celles des mélanges gazeux obtenus en régime de reforming « combustion sans flamme ».

#### Pouvoirs calorifiques

Les pouvoirs calorifiques des gaz produits par reforming en présence d'alumine activée augmentent parallèlement à l'augmentation des débits du propane. Pour des alimentations en propane égales, le reforming « combustion avec flamme » donne naissance à des mélanges gazeux plus riches en calories que ceux obtenus par reforming « combustion sans flamme ».

Valeurs maximum du pouvoir calorifique, calculées :

Combustion sans flamme P.C. = 3 849 kcal/m<sup>3</sup> (pour 248 litres propane/heure).

Combustion avec flamme P.C. = 4 131 kcal/m<sup>3</sup> (pour 240 litres propane/heure) .

#### Densités

Pour les alimentations en propane supérieures à 100 litres/heure, les densités des gaz obtenus par reforming « combustion sans flamme » sont de l'ordre de 0,78-0,84, tandis que celles des mélanges gazeux produits par reforming « combustion avec flamme » varient de 0,88 à 0,92.

b) Alumine activée imprégnée d'oxyde de manganèse (tableaux IX et X, fig. 6 et 7)

Composition des gaz

D'une façon générale, les gaz obtenus par reforming en présence d'alumine activée imprégnée d'oxyde de manganèse (Mn 3 %) ont des compositions semblables à celles des mélanges gazeux

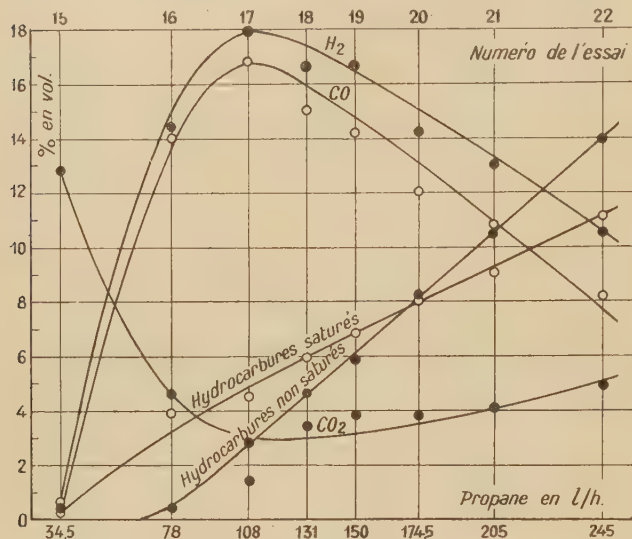


FIG. 6. — Reforming « combustion sans flamme ».

Catalyseur : alumine activée imprégnée d'oxyde de manganèse. Mn 3 %.

produits par reforming en présence d'alumine activée *non* imprégnée.

Le manganèse manifeste toutefois une action catalytique propre qui se traduit par une légère diminution des pourcentages en hydrogène et en oxyde de carbone et par une certaine augmentation de ceux de l'anhydride carbonique, aussi bien en régime de reforming « combustion sans

flamme » qu'en régime de reforming « combustion avec flamme »

Valeurs maximum des teneurs en hydrogène et oxyde de carbone déterminées :

Combustion *sans* flamme :  $H_2 = 17,9 \%$   
 $CO = 16,8 \%$

(pour 108 litres propane/heure.)

Combustion *avec* flamme :  $H_2 = 6,4 \%$   
 $CO = 5,4 \%$

(pour 108 litres propane/heure.)

D'autre part, le catalyseur à 3 % de manganèse semble favoriser légèrement l'augmentation des

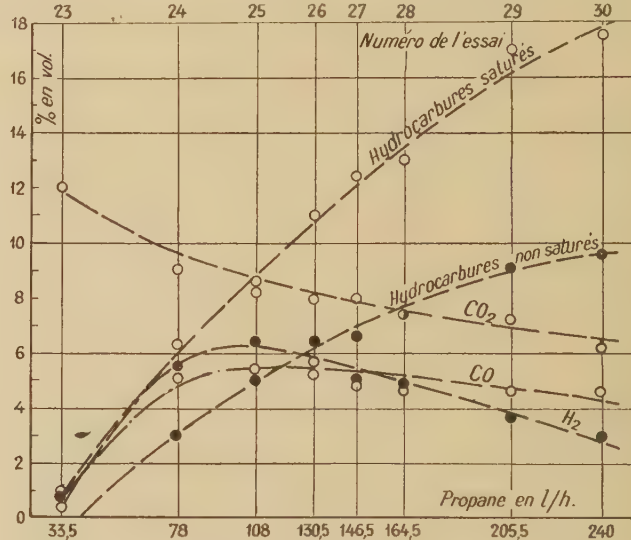


FIG. 7. — Reforming « combustion avec flamme ».

Catalyseur : alumine activée imprégnée d'oxyde de manganèse. Mn 3 %.

proportions d'hydrocarbures non-saturés en régime de reforming « combustion sans flamme ». Pour l'alimentation en propane de 245 litres/heure, ce

TABLEAU IX. — Reforming « combustion sans flamme »

Catalyseur : alumine activée imprégnée d'oxyde de manganèse. — Mn 3 %

Volume apparent total du catalyseur : 0,2 litre.

Débit de l'air : 840 litres/heure.

| Numéro de l'essai .....                                      | 15    | 16    | 17    | 18    | 19    | 20    | 21    | 22    |
|--------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Air/propane .....l/l/h                                       | 24,35 | 10,75 | 7,775 | 6,41  | 5,6   | 4,81  | 4,1   | 3,43  |
| Vol. propane/vol. catal..m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h   | 172,5 | 390   | 540   | 655   | 750   | 872,5 | 1 025 | 1 225 |
| Vol. gaz produits (calculé)...l/h                            | 773   | 1 060 | 1 184 | 1 221 | 1 261 | 1 237 | 1 270 | 1 346 |
| Teneur en azote des gaz prod...%                             | 85,8  | 62,6  | 56    | 54,3  | 52,6  | 53,6  | 52,2  | 49,2  |
| Vol. gaz prod./vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h | 3 865 | 5 300 | 5 920 | 6 105 | 6 305 | 6 185 | 6 350 | 6 730 |
| Pouvoir calorif. (calculé) kcal/m <sup>3</sup>               | —     | —     | 1 714 | 2 248 | 2 500 | 2 880 | 3 225 | 3 811 |
| Densité (calculée) .....                                     | —     | —     | 0,8   | 0,81  | 0,81  | 0,82  | 0,83  | 0,84  |

TABLEAU X. — *Reforming « combustion avec flamme »*  
 Catalyseur : alumine activée imprégnée d'oxyde de manganèse. — Mn 3 %  
 Volume apparent total du catalyseur : 0,2 litre.  
 Débit de l'air : 840 litres/heure.

| Numéro de l'essai .....                                      | 23    | 24    | 25    | 26    | 27    | 28    | 29      | 30    |
|--------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|
| Air/propane .....l/l/h                                       | 25,08 | 10,75 | 7,775 | 6,44  | 5,74  | 5,11  | 4,08    | 3,5   |
| Vol. propane/vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h   | 167,5 | 390   | 540   | 652,5 | 732,5 | 822,5 | 1 027,5 | 1 200 |
| Vol. gaz produits (calculé)...l/h                            | 780   | 939   | 1 002 | 1 045 | 1 055 | 1 059 | 1 138   | 1 146 |
| Teneur en azote des gaz prod...%                             | 85    | 70,6  | 66,2  | 63,5  | 62,9  | 62,6  | 58,3    | 57,9  |
| Vol. gaz prod./vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h | 3 900 | 4 695 | 5 010 | 5 225 | 5 275 | 5 295 | 5 690   | 5 730 |
| Pouvoir calorif. (calculé) kcal/m <sup>3</sup>               | —     | —     | 2 015 | 2 460 | 2 720 | 2 979 | 3 701   | 4 098 |
| Densité (calculée) .....                                     | —     | —     | 0,92  | 0,9   | 0,91  | 0,92  | 0,93    | 0,93  |

régime donne naissance à un gaz contenant 13,9 % d'hydrocarbures non-saturés.

#### Pouvoirs calorifiques

Les pouvoirs calorifiques des gaz obtenus par reforming en présence de la masse catalytique à 3 % de manganèse ont presque les mêmes valeurs que ceux des mélanges gazeux produits par reforming en présence d'alumine activée *non imprégnée*.

Valeurs maximum du pouvoir calorifique, calculées :

Combustion *sans flamme* : P.C. = 3 811 kcal/m<sup>3</sup>  
 (pour 245 litres propane/heure).

Combustion *avec flamme* : P.C. = 4 098 kcal/m<sup>3</sup>  
 (pour 240 litres propane/heure).

#### Densités

Les densités des gaz obtenus par reforming en présence d'alumine activée imprégnée d'oxyde de manganèse (Mn 3 %) sont du même ordre de grandeur que celles des mélanges gazeux produits par reforming en présence d'alumine activée *non imprégnée*.

#### c) Alumine activée imprégnée d'oxyde de nickel (tableaux XI à XIV, fig. 8 à 11)

L'action des catalyseurs au nickel (Ni : 3 %, 10 %, 15 %) sur les processus de reforming du propane se traduit par la formation de gaz dont la composition est totalement différente de celle des mélanges gazeux obtenus par reforming en présence d'alumine activée et d'alumine activée imprégnée d'oxyde de manganèse. Cette observation est valable aussi bien pour le régime de reforming « combustion *sans flamme* » que pour le régime « combustion *avec flamme* ».

#### *Reforming « combustion sans flamme ».*

*Hydrogène.* — Les gaz obtenus par reforming « combustion *sans flamme* » en présence des catalyseurs au nickel se caractérisent par une teneur

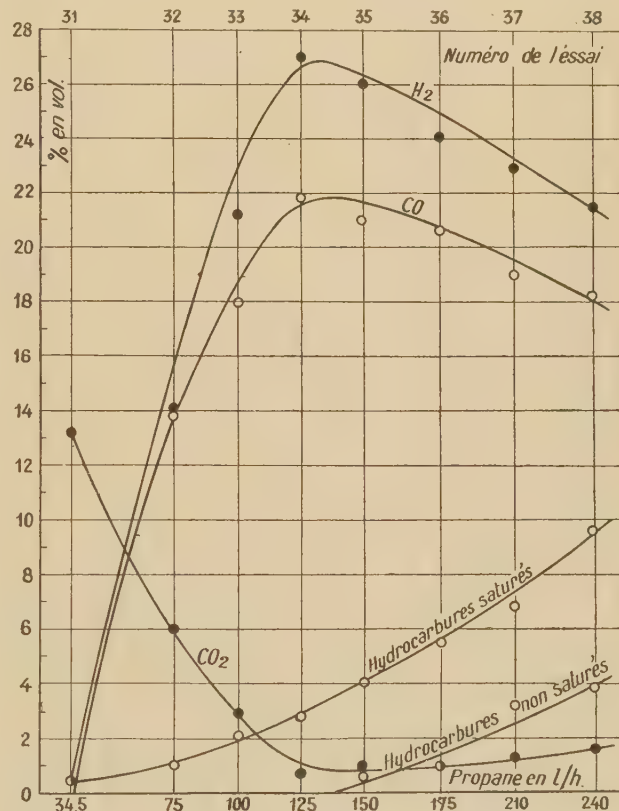


FIG. 8. — *Reforming « combustion sans flamme »*

Catalyseur : alumine activée imprégnée d'oxyde de nickel. Ni 3 %.

en hydrogène relativement élevée. Les pourcentages d'hydrogène sont d'autant plus élevés que le catalyseur est plus riche en nickel.

L'augmentation de ces pourcentages est très

TABLEAU XI. — *Reforming « combustion sans flamme »*

Catalyseur : alumine activée imprégnée d'oxyde de nickel. — Ni 3 %

Volume apparent total du catalyseur : 0,2 litre.

Débit de l'air : 840 litres/heure.

| Numéro de l'essai .....                                      | 31    | 32    | 33    | 34    | 35    | 36    | 37    | 38    |
|--------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Air/propane .....l/l/h                                       | 24,35 | 11,2  | 8,4   | 6,72  | 5,6   | 4,8   | 4     | 3,5   |
| Vol. propane/vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h   | 172,5 | 375   | 500   | 625   | 750   | 875   | 1 050 | 1 200 |
| Vol. gaz produits (calculé)....l/h                           | 775   | 1 023 | 1 190 | 1 394 | 1 407 | 1 394 | 1 420 | 1 478 |
| Teneur en azote des gaz prod...%                             | 85,6  | 64,9  | 55,7  | 47,6  | 47,2  | 47,6  | 46,7  | 44,9  |
| Vol. gaz prod./vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h | 3 875 | 5 115 | 5 950 | 6 970 | 7 035 | 6 970 | 7 100 | 7 390 |
| Pouvoir calorif. (calculé) kcal/m <sup>3</sup>               | —     | —     | 1 407 | 1 776 | 2 195 | 2 410 | 2 800 | 3 130 |
| Densité (calculée) .....                                     | —     | —     | 0,78  | 0,71  | 0,72  | 0,73  | 0,74  | 0,75  |

TABLEAU XII. — *Reforming « combustion avec flamme »*

Catalyseur : alumine activée imprégnée d'oxyde de nickel — Ni 3 %

Volume apparent total du catalyseur : 0,2 litre.

Débit de l'air : 840 litres/heure.

| Numéro de l'essai .....                                      | 39    | 40    | 41    | 42    | 43    | 44    | 45                                                |
|--------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------------------------------------|
| Air/propane .....l/l/h                                       | 24,35 | 11,2  | 8,24  | 6,56  | 5,69  | 4,95  | 4,2                                               |
| Vol. propane/vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h   | 172,5 | 375   | 510   | 640   | 737,5 | 847,5 | 1 000                                             |
| Vol. gaz produits (calculé)....l/h                           | 768   | 931   | 1 068 | 1 151 | 1 184 | 1 194 | Encrasse<br>rapide<br>de la masse<br>d'emplissage |
| Teneur en azote des gaz prod...%                             | 86,4  | 71,2  | 62,1  | 57,6  | 56    | 55,4  |                                                   |
| Vol. gaz prod./vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h | 3 840 | 4 655 | 5 340 | 5 755 | 5 420 | 5 990 |                                                   |
| Pouvoir calorif. (calculé) kcal/m <sup>3</sup>               | —     | —     | 1 630 | 2 080 | 2 430 | 2 830 |                                                   |
| Densité (calculée) .....                                     | —     | —     | 0,84  | 0,81  | 0,82  | 0,84  |                                                   |

TABLEAU XIII. — *Reforming « combustion sans flamme »*

Catalyseur : alumine activée imprégnée d'oxyde de nickel — Ni 10 %

Volume apparent total du catalyseur : 0,2 litre.

Débit de l'air : 840 litres/heure.

| Numéro de l'essai .....                                      | 46    | 47    | 48    | 49    | 50    | 51    | 52    |
|--------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Air/propane .....l/l/h                                       | 24,7  | 10,38 | 8,16  | 6,25  | 4,86  | 3,96  | 3,5   |
| Vol. propane/vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h   | 170   | 405   | 515   | 672,5 | 865   | 1 060 | 1 200 |
| Vol. gaz produits (calculé)....l/h                           | 775   | 1 033 | 1 276 | 1 478 | 1 537 | 1 605 | 1 620 |
| Teneur en azote des gaz prod...%                             | 85,6  | 64,2  | 52    | 44,9  | 43,2  | 41,4  | 41    |
| Vol. gaz prod./vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h | 3 875 | 5 165 | 6 380 | 7 390 | 7 685 | 8 025 | 8 100 |
| Pouvoir calorif. (calculé) kcal/m <sup>3</sup>               | —     | —     | 1 550 | 1 908 | 2 252 | 2 607 | 3 018 |
| Densité (calculée) .....                                     | —     | —     | 0,75  | 0,7   | 0,7   | 0,7   | 0,7   |

TABLEAU XIV. — *Reforming « combustion sans flamme »*  
Catalyseur : Alumine activée imprégnée d'oxyde de nickel - Ni 15 %  
Volume apparent total du catalyseur : 0,2 litre.  
Débit de l'air : 840 litres/heure.

| Numéro de l'essai .....                                      | 53    | 54    | 55    | 56    | 57    | 58    | 59    |
|--------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Air/propane .....l/l/h                                       | 24,7  | 11,2  | 8,4   | 6,13  | 5,22  | 3,93  | 3,45  |
| Vol. propane/vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h   | 170   | 375   | 500   | 685   | 805   | 1 070 | 1 215 |
| Vol. gaz produits (calculé) ....l/h                          | 778   | 1 023 | 1 221 | 1 442 | 1 515 | 1 508 | 1 620 |
| Teneur en azote des gaz prod. ...%                           | 85,2  | 64,8  | 54,3  | 46    | 43,8  | 44    | 41    |
| Vol. gaz prod./vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h | 3 890 | 5 115 | 6 105 | 7 210 | 7 575 | 7 540 | 8 100 |
| Pouvoir calorif. (calculé) kcal/m <sup>3</sup>               | —     | —     | 1 462 | 1 887 | 2 101 | 2 630 | 3 032 |
| Densité (calculée) .....                                     | —     | —     | 0,77  | 0,69  | 0,69  | 0,7   | 0,7   |

125 litres propane/heure (27 %), tandis que pour les deux autres masses catalytiques au nickel les pourcentages maximum en hydrogène se situent dans l'intervalle d'alimentation en propane de

progressivement. Cependant, tandis que cette diminution est assez accentuée avec le catalyseur à 3 %

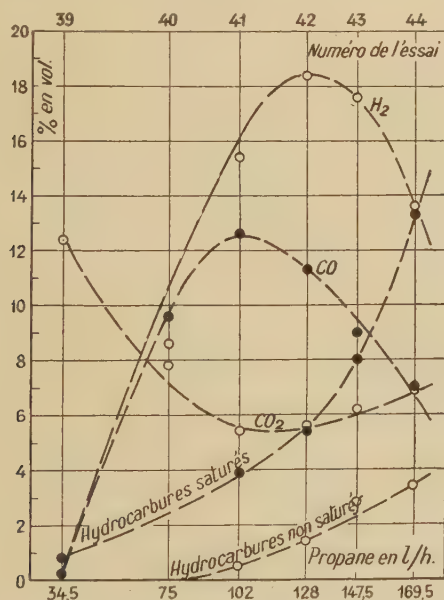


FIG. 9. — *Reforming « combustion avec flamme ».*

Catalyseur : alumine activée imprégnée d'oxyde de nickel. Ni 3 %.

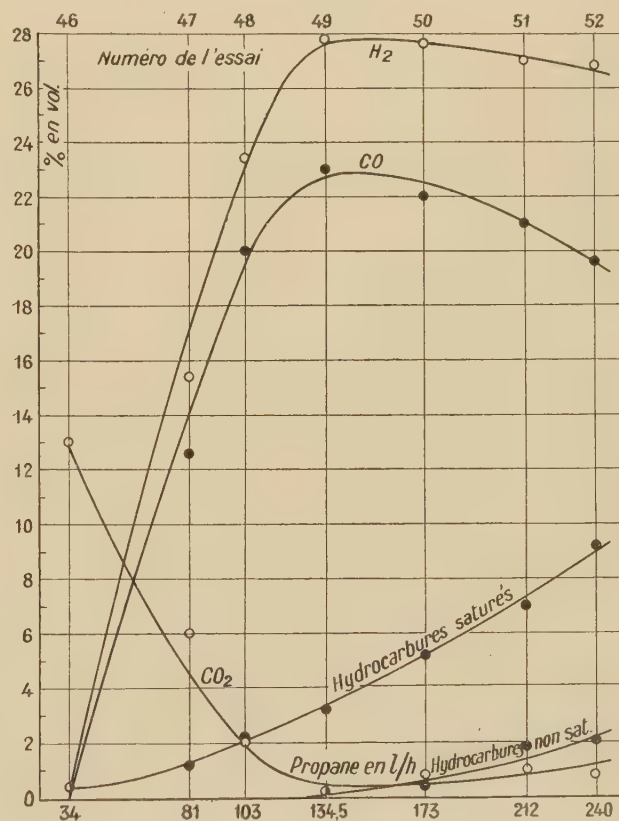


FIG. 10. — *Reforming « combustion sans flamme ».*

Catalyseur : alumine activée imprégnée d'oxyde de nickel. Ni 10 %.

rapide, pour les trois masses catalytiques expérimentées, dans l'intervalle d'alimentation en propane de 34 litres/heure à 120-125 litres/heure. Pour le catalyseur à 3 % de nickel, la teneur maximum en hydrogène correspond au débit de 125 litres/heure à 160-170 litres/heure (27,8 % pour le catalyseur à 10 % de nickel et 28,6 % pour celui à 15 % de nickel). Pour les valeurs de l'alimentation en propane supérieures à celles qui correspondent aux teneurs maximum en hydrogène, les pourcentages de ce gaz diminuent

de nickel (21,5 % d'hydrogène pour le débit de propane de 240 litres/heure), les chiffres indiquant les teneurs en hydrogène des gaz produits en présence des masses catalytiques à 10 % et 15 % de nickel se situent, pour les alimentations

en propane supérieures à 160-170 litres/heure, sur deux courbes presque en palier.

*Oxyde de carbone.* — L'augmentation des teneurs en hydrogène des gaz produits par reforming en présence des catalyseurs au nickel est accompagnée de l'augmentation des pourcentages en oxyde de carbone. Les courbes représentant la variation de ces pourcentages présentent une pente accentuée dans l'intervalle d'alimentation en pro-

d'alumine activée imprégnée d'oxyde de manganèse. Les pourcentages minimum d'anhydride carbonique correspondent aux teneurs maximum en hydrogène et oxyde de carbone (0,7 % pour le catalyseur à 3 % de nickel, 0,2 % pour celui à 10 % de nickel et 0,0 % pour celui à 15 % de nickel).

*Hydrocarbures saturés et non-saturés.* — Les teneurs en hydrocarbures saturés et, surtout, non-saturés des gaz obtenus par reforming en présence d'alumine activée imprégnée d'oxyde de nickel sont moins élevées que celles des mélanges gazeux produits par reforming en présence d'alumine activée *non imprégnée* ou d'alumine activée imprégnée de manganèse.

Valeurs maximum déterminées :

— Catalyseur à 3 % de Ni :

Hydrocarbures saturés = 9,6 %

Hydrocarbures non-saturés = 3,8 %

(pour 240 litres propane/heure.)

— Catalyseur à 10 % de Ni :

Hydrocarbures saturés = 9,2 %

Hydrocarbures non-saturés = 2,0 %

(pour 240 litres propane/heure.)

— Catalyseur à 15 % de Ni :

Hydrocarbures saturés = 9,0 %

Hydrocarbures non-saturés = 2,0 %

(pour 243 litres propane/heure.)

*Reforming « combustion avec flamme ».*

Des essais de reforming « combustion avec flamme » ont été effectués seulement en présence du catalyseur à 3 % de nickel.

Les observations relatives à l'influence de la flamme sur la composition des gaz obtenus en régime de reforming « combustion avec flamme » que nous avons faites précédemment pour les essais de reforming en présence d'alumine activée *non imprégnée* et d'alumine activée imprégnée d'oxyde de manganèse, sont valables aussi pour le cas de l'utilisation de l'alumine à 3 % de nickel, comme masse d'emplissage de l'appareil.

La présence de la flamme dans la chambre de combustion détermine la formation de gaz moins riches en hydrogène et oxyde de carbone et plus riches en anhydride carbonique, hydrocarbures

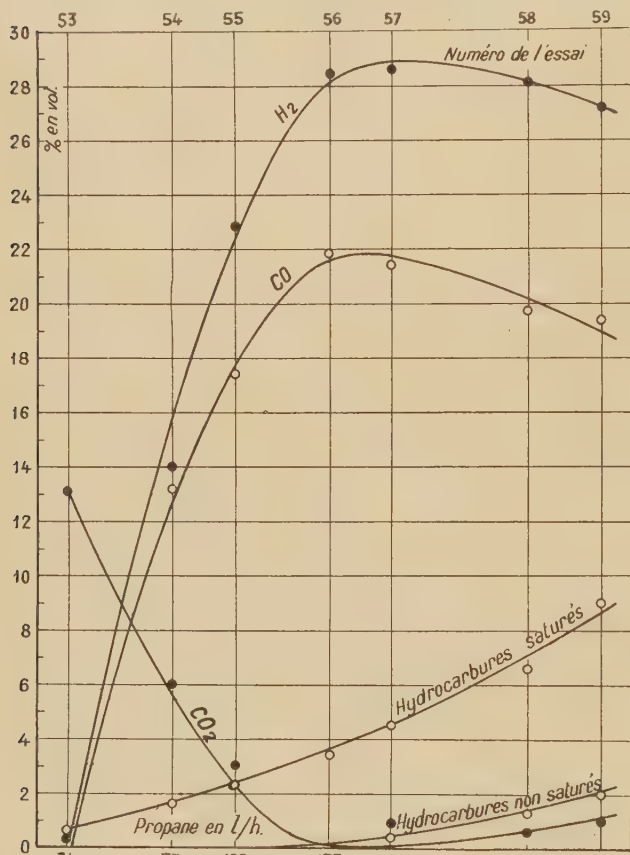


FIG. 11. — Reforming « combustion sans flamme ».

Catalyseur : alumine activée imprégnée d'oxyde de nickel, Ni 15 %.

pane de 34 à 120-125 litres/heure. Elles atteignent leur maximum pour les débits de propane de l'ordre de 125-140 litres/heure (21,8 % pour le catalyseur à 3 % de nickel, 23,0 % pour celui à 10 % de nickel et 21,8 % pour celui à 15 % de nickel). Les teneurs en oxyde de carbone diminuent ensuite continuellement pour les alimentations en propane croissantes.

*Anhydride carbonique.* — Les gaz produits par reforming en présence des masses catalytiques au nickel sont moins riches en anhydride carbonique que ceux obtenus au cours des essais de reforming en présence d'alumine activée *non imprégnée* ou

saturés et non-saturés que les mélanges produits par le régime de reforming « combustion sans flamme ».

Les gaz les plus riches en hydrogène correspondent aux débits de propane compris entre 120 et 150 litres/heure (valeur maximum déterminée : 18,4 % d'hydrogène).

L'intervalle d'alimentation en propane exploré a été seulement de 34 à 170 litres/heure, étant donné que pour des débits de propane supérieurs à ce chiffre le reforming « combustion avec flamme » a donné lieu à une notable formation de carbone.

### Pouvoirs calorifiques

Pour les mêmes alimentations en propane, les pouvoirs calorifiques des gaz produits par reforming « combustion sans flamme » en présence d'alumine activée imprégnée d'oxyde de nickel sont moins élevés que ceux des mélanges gazeux obtenus en présence d'alumine activée *non imprégnée* ou d'alumine activée imprégnée d'oxyde de manganèse. A un débit de propane de 240-245 litres/heure correspondent des pouvoirs calorifiques de l'ordre de 3 000-3 100 kcal/m<sup>3</sup>.

Les pouvoirs calorifiques sont légèrement plus élevés dans le cas de l'utilisation de l'alumine à 3 % de nickel que dans celui de l'emploi des masses catalytiques à 10 % et à 15 % de nickel.

### Densités

Les densités des gaz produits par reforming « combustion sans flamme » en présence des catalyseurs au nickel ont été de l'ordre de 0,69-0,78 dans l'intervalle d'alimentation en propane de 100-250 litres/heure.

d) *Alumine activée imprégnée d'oxyde de cobalt* (tableaux XV, XVI, XVII et fig. 12, 13, 14)

### Composition des gaz

*Hydrogène et oxyde de carbone.* — Dans le cas de l'utilisation des masses catalytiques au cobalt, il est intéressant de constater que l'augmentation

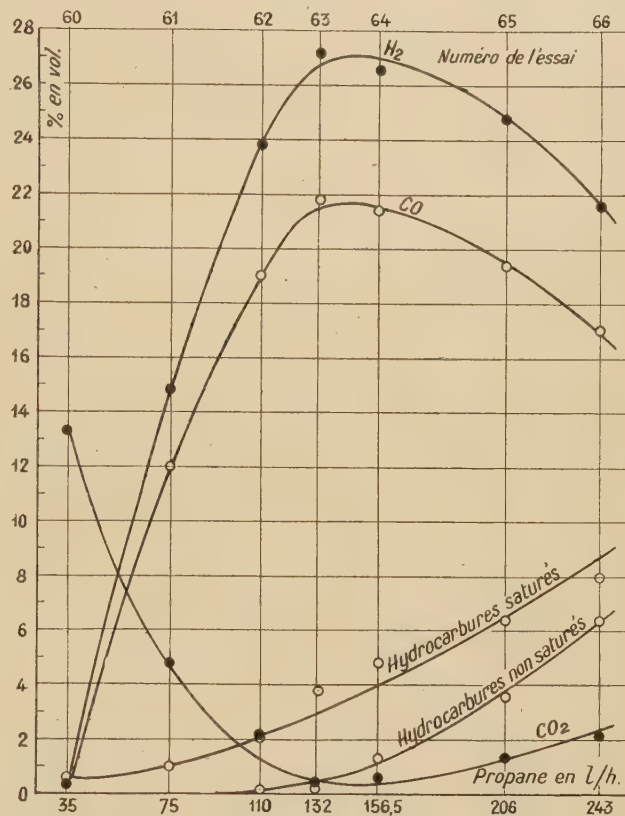


FIG. 12. — Reforming « combustion sans flamme ».

Catalyseur : alumine activée imprégnée d'oxyde de cobalt. Co 3 %.

TABEAU XV. — Reforming « combustion sans flamme »

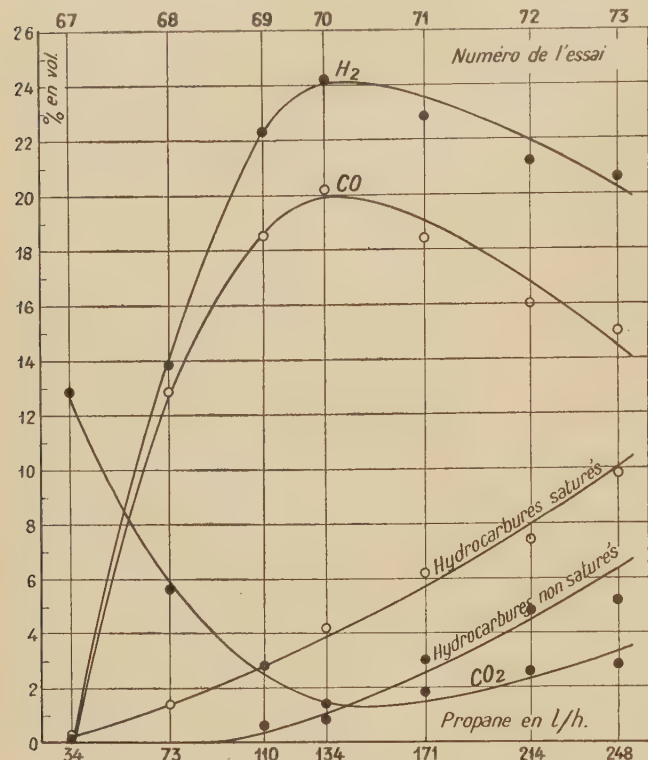
Catalyseur : Alumine activée imprégnée d'oxyde de cobalt - Co 3 %

Volume apparent total du catalyseur : 0,2 litre.

Débit de l'air : 840 litres/heure.

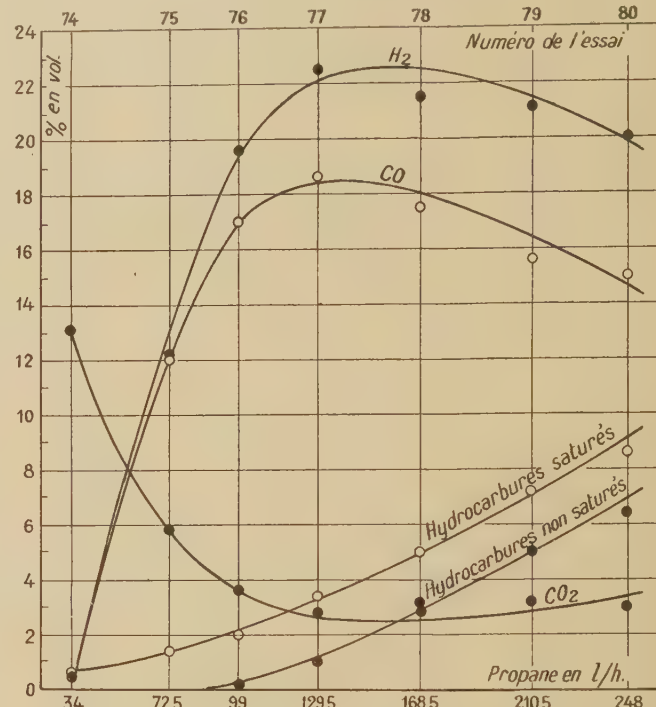
| Numéro de l'essai .....                                      | 60      | 61      | 62    | 63    | 64    | 65    | 66    |
|--------------------------------------------------------------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Air/propane .....l/l/h                                       | 24      | 11,2    | 7,64  | 6,36  | 5,37  | 4,07  | 3,45  |
| Vol. propane/vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h   | 175     | 375     | 550   | 660   | 782,5 | 1 030 | 1 215 |
| Vol. gaz produits (calculé)...l/h                            | 775,5   | 987,5   | 1 261 | 1 438 | 1 470 | 1 509 | 1 498 |
| Teneur en azote des gaz prod...%                             | 85,5    | 67,2    | 52,6  | 46,2  | 45,2  | 44    | 44,3  |
| Vol. gaz prod./vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h | 3 877,5 | 4 937,5 | 6 305 | 7 190 | 7 350 | 7 545 | 7 490 |
| Pouvoir calorif. (calculé) kcal/m <sup>3</sup>               | —       | —       | 1 540 | 1 910 | 2 130 | 2 534 | 3 123 |
| Densité (calculée) .....                                     | —       | —       | 0,75  | 0,7   | 0,71  | 0,73  | 0,75  |

des teneurs en cobalt se traduit par la diminution des pourcentages en hydrogène et en oxyde de carbone des mélanges gazeux produits. Les valeurs maximum de ces pourcentages correspondent à des débits de propane de 120-140 litres/heure.



L'emploi d'alumine à 3 % de cobalt donne lieu à la formation de gaz ayant à peu près les mêmes teneurs en hydrogène et oxyde de carbone que ceux qui ont été obtenus par reforming en présence d'alumine à 3 % de nickel (valeurs maximum

déterminées :  $H_2 = 27,2 \%$  ;  $CO = 21,8 \%$ ). Les pourcentages les plus élevés en hydrogène et en oxyde de carbone ont été, avec les masses catalytiques



à 10 % et à 15 % de cobalt, respectivement :  $H_2 = 22,5 \%$  ;  $H_2 = 24,2 \%$  ;  $CO = 20,2 \%$  et  $CO = 18,6 \%$ .

**Anhydride carbonique.** — La courbe représentant la variation des proportions d'anhydride carbonique est presque identique pour les catalyseurs à 3 % de nickel et de cobalt. Avec l'alumine à 10 % de cobalt et, surtout, avec l'alumine à

TABLEAU XVI. — Reforming « combustion sans flamme »  
Catalyseur : Alumine activée imprégnée d'oxyde de cobalt - Co 10 %  
Volume apparent total du catalyseur : 0,2 litre.  
Débit de l'air : 840 litres/heure.

| Numéro de l'essai .....                                      | 67      | 68    | 69    | 70    | 71    | 72    | 73    |
|--------------------------------------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Air/propane .....l/l/h                                       | 24,7    | 11,5  | 7,64  | 6,27  | 4,91  | 3,93  | 3,39  |
| Vol. propane/vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h   | 170     | 365   | 550   | 670   | 855   | 1 070 | 1 240 |
| Vol. gaz produits (calculé)....l/h                           | 772,5   | 1 005 | 1 257 | 1 355 | 1 400 | 1 388 | 1 430 |
| Teneur en azote des gaz prod... %                            | 85,9    | 66    | 52,8  | 49    | 47,4  | 47,8  | 46,4  |
| Vol. gaz prod./vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h | 3 862,5 | 5 025 | 6 285 | 6 775 | 7 000 | 6 940 | 7 150 |
| Pouvoir calorif. (calculé) kcal/m <sup>3</sup>               | —       | —     | 1 520 | 1 930 | 2 330 | 2 937 | 3 351 |
| Densité (calculée) .....                                     | —       | —     | 0,77  | 0,74  | 0,74  | 0,75  | 0,76  |

TABLEAU XVII. — *Reforming « combustion sans flamme »*

Catalyseur : Alumine activée imprégnée d'oxyde de cobalt - Co 15 %

Volume apparent total du catalyseur : 0,2 litre.

Débit de l'air : 840 litres/heure.

| Numéro de l'essai .....                                      | 74    | 75    | 76    | 77    | 78    | 79      | 80    |
|--------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|
| Air/propane .....l/l/h                                       | 24,35 | 11,58 | 8,49  | 6,49  | 4,98  | 3,99    | 3,39  |
| Vol. propane/vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h   | 170   | 362,5 | 495   | 647,5 | 842,5 | 1 052,5 | 1 240 |
| Vol. gaz produits (calculé)....l/h                           | 776   | 966   | 1 157 | 1 288 | 1 332 | 1 388   | 1 418 |
| Teneur en azote des gaz prod...%                             | 85,4  | 68,6  | 57,4  | 51,5  | 49,8  | 47,8    | 46,8  |
| Vol. gaz prod./vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h | 3 880 | 4 830 | 5 785 | 6 440 | 6 660 | 6 940   | 7 090 |
| Pouvoir calorif. (calculé) kcal/m <sup>3</sup>               | —     | —     | 1 350 | 1 750 | 2 390 | 2 873   | 3 328 |
| Densité (calculée) .....                                     | —     | —     | 0,8   | 0,76  | 0,76  | 0,77    | 0,77  |

15 % de cobalt, les pourcentages en anhydride carbonique ont été quelque peu plus élevés.

*Hydrocarbures saturés et non-saturés.* — Les teneurs en hydrocarbures saturés des gaz produits par reforming en présence des masses catalytiques au cobalt sont généralement du même ordre de grandeur que celles des mélanges gazeux obtenus par reforming en présence d'alumine au nickel.

Une sensible augmentation des pourcentages d'hydrocarbures non-saturés a été cependant constatée dans le cas des masses catalytiques au cobalt : pour une alimentation en propane de 240-245 litres/heure, les teneurs en hydrocarbures non-saturés ont été de 6 % environ.

#### Pouvoirs calorifiques

Les gaz obtenus par reforming en présence de la masse catalytique à 3 % de cobalt avaient des pouvoirs calorifiques, à peu de différences près, égaux à ceux qui ont été obtenus par reforming en présence du catalyseur à 3 % de nickel (valeur maximum calculée : 2 123 kcal/m<sup>3</sup>, correspondant à une alimentation en propane de 243 litres/heure).

Les catalyseurs à 10 % et à 15 % de cobalt ont donné lieu à la formation de mélanges gazeux généralement plus riches en calories. Pour un débit de propane de 248 litres/heure, les gaz obtenus par reforming en présence de ces deux catalyseurs ont été respectivement : 3 351 kcal/m<sup>3</sup> et 3 328 kcal/m<sup>3</sup>.

#### Densités

Les densités des gaz produits par reforming en présence des masses catalytiques au cobalt sont de l'ordre de 0,70-0,80 pour les alimentations en propane supérieures à 100 litres/heure.

e) *Alumine activée imprégnée d'oxyde de molybdène* (tableaux XVIII et XIX, fig. 15 et 16)

#### Composition des gaz

Le reforming en présence des deux masses catalytiques au molybdène a donné naissance à des mélanges gazeux ayant des compositions presque identiques.

*Hydrogène.* — Les teneurs en hydrogène de ces mélanges gazeux ont été généralement supérieures à celles des gaz produits par reforming en pré-

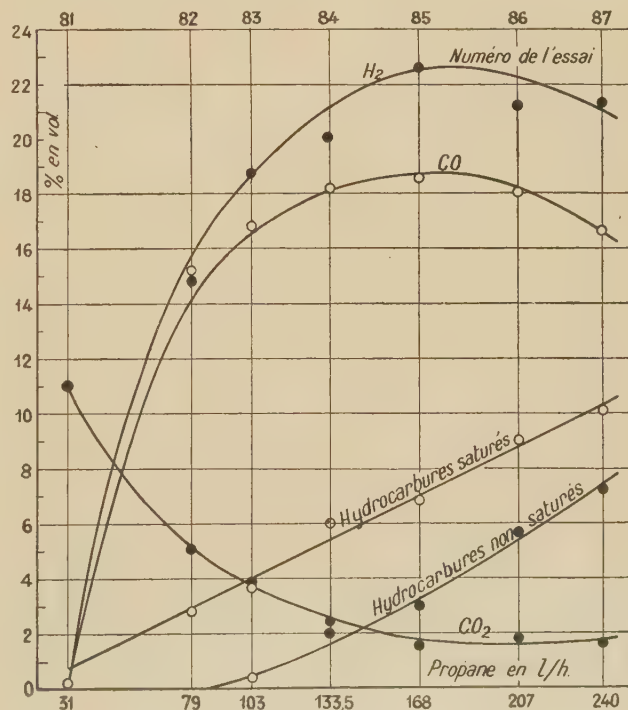


FIG. 15. — *Reforming « combustion sans flamme ».*

Catalyseur : alumine activée imprégnée d'oxyde de molybdène. Mo 3 %.

sence d'alumine activée *non imprégnée*, mais moins élevées que celles des gaz obtenus avec les catalyseurs au nickel et au cobalt. Les pourcentages en hydrogène de ces mélanges augmentent rapi-

tations en propane de 240-250 litres/heure, les teneurs en hydrogène restent encore assez élevées (21,5 % environ).

*Oxyde de carbone.* — Les pourcentages en oxyde de carbone, qui augmentent rapidement dans l'intervalle d'alimentation en propane de 34 à 100 litres/heure, varient de 16,0 % à 18,5 % pour les débits de propane supérieurs à 100 litres/heure.

Les gaz les plus riches en oxyde de carbone sont toujours ceux dont les teneurs en hydrogène sont les plus élevées (18,0-18,5 % d'oxyde de carbone pour des alimentations en propane variant de 150 à 200 litres/heure).

*Anhydride carbonique.* — Les courbes représentant les proportions d'anhydride carbonique dans les gaz ont une allure quelque peu différente de celles qui ont été obtenues avec les autres masses catalytiques énumérées précédemment. Elles sont caractérisées par une pente descendante moins accentuée dans l'intervalle d'alimentation en propane de 34 à 150 litres/heure. Pour des débits de propane supérieurs à 150 litres/heure les teneurs en anhydride carbonique sont presque toutes de l'ordre de 1,5-1,8 %.

*Hydrocarbures saturés et non-saturés.* — Les teneurs en hydrocarbures saturés et non-saturés des gaz produits par reforming en présence d'alumine activée imprégnée d'oxyde de molybdène sont généralement plus élevées que celles des gaz obtenus par reforming en présence des masses catalytiques au nickel et au cobalt, mais restent toujours plus faibles que celles des mélanges gazeux produits par reforming en présence d'alumine activée *non imprégnée* ou d'alumine activée imprégnée d'oxyde de manganèse.

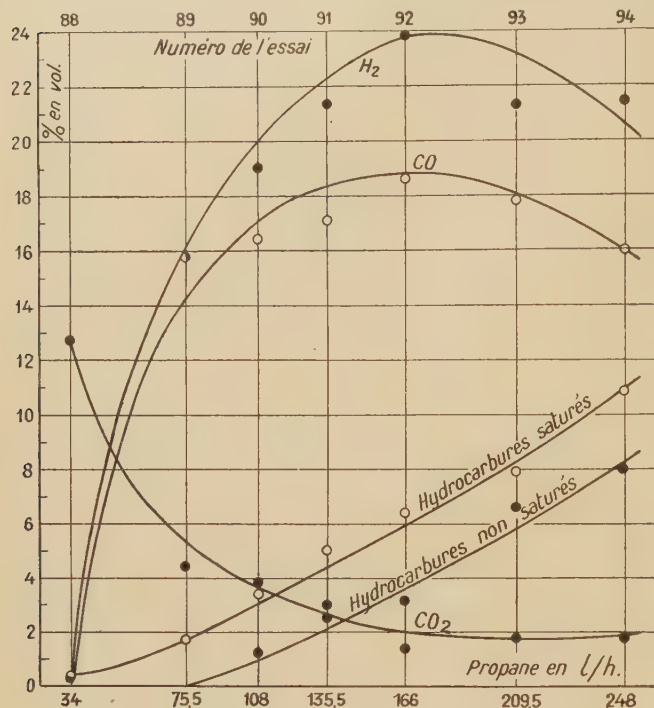


FIG. 16. — Reforming « combustion sans flamme ».

Catalyseur : alumine activée  
imprégnée d'oxyde de molybdène. Mo 10 %.

dement avec les débits de propane jusqu'à 100-110 litres/heure. Les valeurs maximum de ces pourcentages correspondent à des alimentations en propane variant de 150 à 200 litres/heure (22,6 % pour le catalyseur à 3 % de molybdène et 23,8 % pour celui à 10 % de molybdène). Pour des alimen-

TABLEAU XVIII. — Reforming « combustion sans flamme »

Catalyseur : Alumine activée imprégnée d'oxyde de molybdène — Mo 3 %

Volume apparent total du catalyseur : 0,2 litre.

Débit de l'air : 840 litres/heure.

| Numéro de l'essai .....                                      | 81    | 82    | 83    | 84    | 85    | 86    | 87    |
|--------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Air/propane ..... l/l/h                                      | 27,09 | 10,63 | 8,16  | 6,29  | 5     | 4,6   | 3,5   |
| Vol. propane/vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h   | 155   | 395   | 515   | 667,5 | 840   | 1 035 | 1 200 |
| Vol. gaz produits (calculé) ... l/h                          | 772   | 1 070 | 1 178 | 1 300 | 1 400 | 1 509 | 1 550 |
| Teneur en azote des gaz prod. ... %                          | 86    | 62    | 56,3  | 51    | 47,4  | 44    | 42,8  |
| Vol. gaz prod./vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h | 3 860 | 5 350 | 5 890 | 6 500 | 7 000 | 7 545 | 7 750 |
| Pouvoir calorif. (calculé) kcal/m <sup>3</sup>               | —     | —     | 1 507 | 2 070 | 2 388 | 2 940 | 3 250 |
| Densité (calculée) .....                                     | —     | —     | 0,8   | 0,77  | 0,73  | 0,75  | 0,75  |

TABLEAU XIX. — *Reforming « combustion sans flamme »*

Catalyseur : Alumine activée imprégnée d'oxyde de molybdène — Mo 10 %

Volume apparent total du catalyseur : 0,2 litre.

Débit de l'air : 840 litres/heure.

| Numéro de l'essai .....                                      | 88    | 89    | 90    | 91    | 92    | 93      | 94    |
|--------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|
| Air/propane ..... l/l/h                                      | 24,7  | 11,12 | 7,775 | 6,19  | 5,06  | 4,01    | 3,39  |
| Vol. propane/vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h   | 170   | 377,5 | 540   | 677,5 | 830   | 1 047,5 | 1 240 |
| Vol. gaz produits (calculé) .... l/h                         | 773   | 1 068 | 1 185 | 1 305 | 1 430 | 1 495   | 1 595 |
| Teneur en azote des gaz prod. %                              | 85,8  | 62,1  | 56    | 50,8  | 46,3  | 44,4    | 41,6  |
| Vol. gaz prod./vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h | 3 865 | 5 340 | 5 925 | 6 525 | 7 150 | 7 475   | 7 975 |
| Pouvoir calorif. (calculé) kcal/m <sup>3</sup>               | —     | —     | 1 575 | 2 050 | 2 390 | 2 977   | 3 290 |
| Densité (calculée) .....                                     | —     | —     | 0,8   | 0,77  | 0,72  | 0,75    | 0,75  |

**Pouvoirs calorifiques**

Les pouvoirs calorifiques des gaz obtenus avec les catalyseurs au molybdène sont du même ordre de grandeur que ceux des gaz produits par reforming en présence des masses catalytiques à 10 % et à 15 % de cobalt. Pour des alimentations en propane de 240-250 litres/heure, ces pouvoirs calorifiques ont été de 3 250 kcal/m<sup>3</sup> environ.

**Densités**

Les densités des gaz produits par reforming en présence des catalyseurs au molybdène sont de l'ordre de 0,72-0,80 dans l'intervalle d'alimentation en propane de 100-250 litres/heure.

f) *Alumine activée imprégnée d'oxyde de cuivre* (tableau XX et fig. 17)

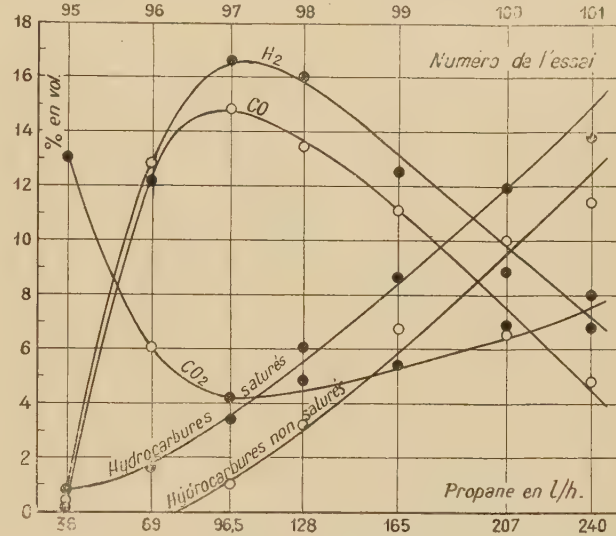
**Composition des gaz**

L'utilisation du catalyseur à 3 % de cuivre a donné lieu à la formation de mélanges gazeux caractérisés par des teneurs en hydrogène et oxyde de carbone plus faibles et des pourcentages d'anhydride carbonique plus élevés que dans le cas des essais de reforming en présence d'alumine activée.

**Hydrogène et oxyde de carbone.** — Les courbes représentant la variation des proportions de ces composés dans les gaz obtenus présentent une pente ascendante accentuée dans l'intervalle d'alimentation en propane de 34 à 80 litres/heure. Pour les débits de propane de 90-120 litres/heure, ces courbes passent par leur maximum (H<sub>2</sub> = 16,6 %; CO = 14,8 %). Les teneurs en hydrogène

et oxyde de carbone diminuent ensuite assez rapidement pour les alimentations supérieures à 120 litres propane/heure.

Pour un débit de 240 litres propane/heure, le

FIG. 17. — *Reforming « combustion sans flamme ».*

Catalyseur : alumine activée imprégnée d'oxyde de cuivre. Cu 3 %.

pourcentage en hydrogène n'atteint que 8,0 %, tandis que celui de l'oxyde de carbone n'est que de 4,8 %.

**Anhydride carbonique.** — Dans le même intervalle d'alimentation en propane, dans lequel les courbes de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone présentent une pente ascendante accentuée (34-80 litres/heure), les chiffres correspondant aux pourcentages en anhydride carbonique se situent sur une courbe qui descend rapidement. Elle atteint son minimum pour des débits de propane compris entre 90 et 120 litres/heure (4,2 % de

TABLEAU XX. — *Reforming « combustion sans flamme »*

Catalyseur : Alumine activée imprégnée d'oxyde de cuivre - Cu 3 %

Volume apparent total du catalyseur : 0,2 litre.

Débit de l'air : 840 litres/heure.

| Numéro de l'essai .....                                      | 95    | 96    | 97    | 98    | 99    | 100   | 101   |
|--------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Air/propane .....1/1/h                                       | 23,35 | 12,17 | 8,7   | 6,36  | 5,09  | 4,06  | 3,5   |
| Vol. propane/vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h   | 180   | 345   | 482,5 | 640   | 825   | 1 035 | 1 200 |
| Vol. gaz produits (calculé)....1/h                           | 780   | 989   | 1 112 | 1 184 | 1 200 | 1 198 | 1 207 |
| Teneur en azote des gaz prod...%                             | 85    | 67,1  | 59,6  | 56    | 55,3  | 55,4  | 55    |
| Vol. gaz prod./vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h | 3 900 | 4 945 | 5 560 | 5 920 | 6 000 | 5 990 | 6 035 |
| Pouvoir calorif. (calculé) kcal/m <sup>3</sup>               | —     | —     | 1 452 | 1 980 | 2 625 | 3 271 | 3 791 |
| Densité (calculée) .....                                     | —     | —     | 0,82  | 0,82  | 0,83  | 0,87  | 0,88  |

CO<sub>2</sub>). Pour les alimentations supérieures à 120 litres propane/heure, la pente de la courbe de l'anhydride carbonique est presque identique à celle de la courbe correspondante établie dans le cas du reforming en présence d'alumine *non imprégnée*. Cependant, dans tout ce domaine d'alimentation en propane, les teneurs en anhydride carbonique des gaz produits par reforming en présence d'alumine activée *non imprégnée* ont été plus faibles que celles des mélanges gazeux obtenus par reforming en présence de la masse catalytique au cuivre. Dans ce dernier cas, le pourcentage d'anhydride carbonique atteint même 6,8 % pour un débit de 240 litres propane/heure.

*Hydrocarbures saturés et non saturés.* — Les chiffres indiquant les teneurs en hydrocarbures saturés et non saturés des gaz résultant du reforming en présence du catalyseur au cuivre ont été généralement du même ordre de grandeur que ceux qui correspondent aux pourcentages de ces composés dans le cas de l'emploi de l'alumine activée *non imprégnée* comme masse d'emplissage de l'appareil.

#### Pouvoirs calorifiques

Les pouvoirs calorifiques des mélanges gazeux produits par reforming en présence d'alumine activée *non imprégnée* ont été légèrement supérieurs à ceux des gaz obtenus au cours des essais de reforming en présence d'alumine activée imprégnée d'oxyde de cuivre. Dans ce dernier cas, le pouvoir calorifique du mélange gazeux correspondant à un débit de 240 litres propane/heure a été de 3 791 kcal/m<sup>3</sup>.

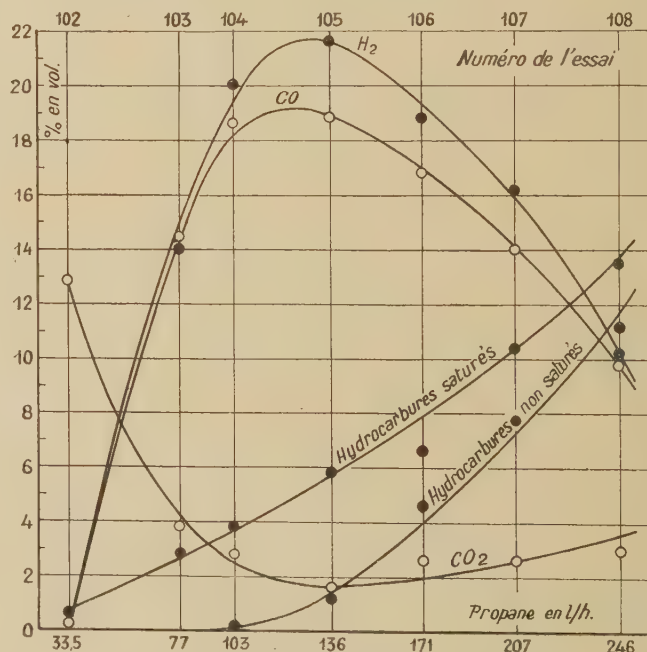
#### Densités

Les densités de ces gaz varient de 0,82 à 0,88 pour des alimentations en propane supérieures à 100 litres/heure.

g) Quartz (Tableau XXI et fig. 18)

#### Composition des gaz

*Hydrogène et oxyde de carbone.* — L'action du quartz sur le reforming du propane se traduit par une sensible augmentation des pourcentages en

FIG. 18. — *Reforming « combustion sans flamme ».*

Catalyseur : quartz.

TABLEAU XXI. — *Reforming « combustion sans flamme »*

Catalyseur : Quartz

Volume apparent total du catalyseur : 0,2 litre.

Débit de l'air : 840 litres/heure.

| Numéro de l'essai.....                                       | 102   | 103   | 104   | 105   | 106   | 107   | 108   |
|--------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Air/propane .....l/l/h                                       | 25,08 | 10,9  | 8,16  | 6,18  | 4,91  | 4,06  | 3,41  |
| Vol. propane/vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h   | 167,5 | 385   | 515   | 680   | 855   | 1 035 | 1 230 |
| Vol. gaz produits (calculé)....l/h                           | 775   | 1 026 | 1 224 | 1 310 | 1 327 | 1 350 | 1 369 |
| Teneur en azote des gaz prod...%                             | 85,6  | 64,6  | 54,2  | 50,6  | 50    | 49,1  | 48,5  |
| Vol. gaz prod./vol. catal. m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h | 3 875 | 5,130 | 6 120 | 6 550 | 6 635 | 6 750 | 6 845 |
| Pouvoir calorif. (calculé) kcal/m <sup>3</sup>               | —     | —     | 1 590 | 1 995 | 2 440 | 3 060 | 3 649 |
| Densité (calculée) .....                                     | —     | —     | 0,78  | 0,75  | 0,77  | 0,8   | 0,82  |

hydrogène et en oxyde de carbone dans l'intervalle d'alimentation en propane de 100-175 litres/heure, par rapport aux teneurs en hydrogène et oxyde de carbone des gaz obtenus au cours des essais de reforming effectués en présence d'alumine activée *non imprégnée* (Valeurs maximum déterminées : H<sub>2</sub> = 21,60 %; CO = 18,8 %). Pour les débits supérieurs à 175 litres propane/heure, les proportions de ces gaz diminuent rapidement. Le mélange gazeux correspondant au débit de 246 litres propane/heure ne contient que 10,4 % d'hydrogène et 9,8 % d'oxyde de carbone.

*Anhydride carbonique.* — La courbe de l'anhydride carbonique atteint son minimum pour une alimentation en propane de 136 litres/heure (1,6 % de CO<sub>2</sub>). Pour les débits de propane supérieurs à ce chiffre, les pourcentages en anhydride carbonique sont inférieurs à ceux des gaz obtenus avec l'alumine activée *non imprégnée*.

*Hydrocarbures saturés et non saturés.* — Dans le cas du reforming en présence de quartz, les teneurs en hydrocarbures saturés et non saturés sont moins élevées, surtout dans l'intervalle d'alimentation en propane de 100-175 litres/heure, que dans celui du reforming en présence d'alumine activée *non imprégnée*.

#### Pouvoirs calorifiques

Les gaz obtenus par reforming en présence de quartz ont été moins riches en calories que ceux qui ont été produits par reforming en présence d'alumine activée *non imprégnée*. Le pouvoir calorifique du mélange gazeux correspondant à une alimentation en propane de 246 litres/heure a été de 3 649 kcal/m<sup>3</sup>.

#### Densités

Les densités de ces gaz varient de 0,75 à 0,82, pour des débits de propane supérieurs à 100 litres/heure.

#### 3. — COMPORTEMENT DES CATALYSEURS, DÉPÔTS DE CARBONE

La masse d'emplissage du tube la plus résistante à l'action de la chaleur a été, évidemment, le quartz. Cependant, certains des granules de quartz se sont colorés, durant l'emploi, en rose, gris ou noir, par dépôt superficiel d'oxydes métalliques provenant des parties de l'appareil sensibles à l'oxydation (manchon d'acier ordinaire de la chambre de combustion, couvercles et raccords de laiton) ou même par formation de fines pellicules de carbone à la surface de ces granules.

L'alumine activée *non imprégnée* a très bien résisté aux hautes températures atteintes au cours des essais. Elle présentait une légère coloration grise en fin d'opération.

La résistance des catalyseurs à base de molybdène à l'effritement par la chaleur est comparable à celle de l'alumine activée *non imprégnée*. Cependant, la température élevée régnant à l'intérieur de l'appareil a provoqué un certain appauvrissement de ces catalyseurs en molybdène par sublimation partielle. Le catalyseur à 10 % de molybdène, blanc avant l'opération, s'est coloré en gris après 5 heures d'utilisation. Ce changement de couleur a été accompagné de la formation d'un léger dépôt de fins cristaux blancs dans la partie supérieure du réfrigérant descendant à air. Il

est cependant certain qu'une partie du molybdène, vraisemblablement la même pour les deux masses catalytiques expérimentées, est restée fixée sur le support d'alumine jusqu'à la fin des opérations, étant donné que les compositions des gaz obtenus par reforming en présence des deux catalyseurs au molybdène ont été presque identiques et qu'elles diffèrent, en même temps, de celles des mélanges gazeux produits par reforming en présence d'alumine activée *non imprégnée*. Ces observations semblent toutefois indiquer que l'emploi des catalyseurs au molybdène pour des opérations de reforming à haute température prolongées ne peut pas être envisagé.

Le catalyseur au manganèse, bistre-clair au début des essais, s'est partiellement décoloré pendant l'emploi. Il a cependant très bien résisté à l'effritement par la chaleur.

De même, les masses catalytiques au cobalt ne se sont pas désagrégées durant l'utilisation mais leur couleur a varié du bleu-foncé-noir au bleu-clair.

Le catalyseur au cuivre, vert-pâle avant l'emploi, a complètement perdu sa couleur initiale pendant l'opération, les granules d'alumine imprégnée d'oxyde de cuivre présentant, après 5 heures d'utilisation, une coloration variant du gris-clair au gris-violet.

Les catalyseurs au nickel ont été les moins résistants à l'action de la chaleur. Ils se sont abîmés assez rapidement, leur effritement augmentant avec la concentration en nickel de la masse catalytique. Toutefois, ces catalyseurs s'étant révélés les plus favorables à la formation des mélanges gazeux riches en hydrogène, la recherche d'un procédé de préparation de masses catalytiques à base de nickel, *résistantes à la chaleur*, nous apparaît comme un problème d'une importance fondamentale.

Quant au dépôt de carbone sur les granules des différentes masses d'emplissage expérimentées, nous tenons à produire les observations suivantes :

En dehors des fines pellicules de carbone déposées sur quelques-uns des grains de quartz, aucun dépôt de carbone n'a été retrouvé sur les catalyseurs à base d'alumine activée *non imprégnée*. En tout cas, la formation de dépôts de carbone n'a pas été constatée après les 15 à 20 minutes de marche de l'appareil, durée de fonctionnement évidemment limitée, mais imposée jusqu'à présent par l'instabilité du régime de reforming « combustion sans flamme ».

Nous remarquons, cependant, que l'élimination

du carbone produit par le cracking total d'une partie de l'excès du propane au cours des essais de reforming « combustion sans flamme » pourrait être expliquée par la réaction de formation du « gaz bleu » qui doit se produire dans la zone rouge de l'appareil (900-1 000°). Pour les alimentations en propane inférieures à 120 litres/heure, la quantité d'eau produite par la combustion de la fraction de propane brûlée devrait, en effet, suffire théoriquement pour éliminer tout dépôt de carbone, même dans l'hypothèse d'un cracking total du propane non brûlé.

Étant donné qu'une partie du propane non brûlé ne se dissocie pas jusqu'au stade final de dégradation ( $C + H_2$ ), la quantité d'eau résultant de la combustion devrait aussi suffire pour éliminer les dépôts de carbone même pour des alimentations en propane supérieures à 120 litres/heure.

Nous notons d'autre part, que l'action catalytique « de surface » de l'alumine activée se traduit probablement par une accélération de la vitesse de la réaction de formation du « gaz bleu » favorisant l'élimination par la vapeur d'eau du carbone déposé.

Cependant, des observations précises sur l'élimination des dépôts de carbone formés au cours du régime de reforming « combustion sans flamme », ne pourront pas être faites tant que ce régime ne sera pas « stabilisé ».

#### 4. — CONCLUSIONS

1° Le reforming « combustion avec flamme », ne produisant que des gaz relativement pauvres en hydrogène et donnant lieu à l'encrassement de la masse d'emplissage par dépôt de carbone, ne présente aucun intérêt pour une application industrielle.

2° Bien au contraire, l'intérêt pour l'industrie gazière du reforming « combustion sans flamme », semble suffisamment mis en évidence par les résultats expérimentaux obtenus au cours de nos travaux. Ces résultats nous permettent, en effet, d'envisager la possibilité d'application du reforming « combustion sans flamme » des mélanges d'hydrocarbures gazeux du type « propane commercial » à la production de gaz d'appoint au gaz de ville.

3° Pour y parvenir, il reste à réaliser tout d'abord la « stabilisation » du régime de reforming « combustion sans flamme ».

Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer

dans le chapitre : Essais préliminaires, la « stabilisation », qui suppose la fixation sur place du système *combustion lente-cracking*, nécessite un apport supplémentaire de chaleur dans la zone de combustion lente et une distribution appropriée du propane entre cette zone et la zone de cracking.

Nous serons en mesure d'étudier, au cours de nos

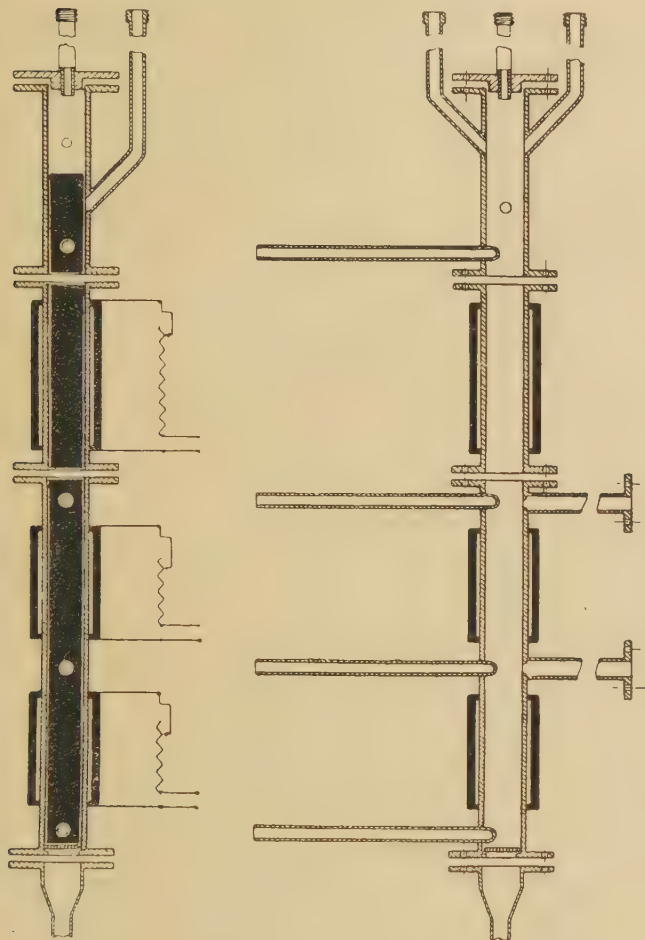


FIG. 19. — Nouveau tube de cracking proposé.

prochaines recherches, le problème de cette « stabilisation », grâce à un nouvel appareil de reforming, actuellement en construction, dont la zone de combustion lente sera pourvue d'un four électrique destiné à lui fournir le complément de chaleur nécessaire à sa fixation sur place (fig. 19 et 20).

La détermination précise du complément de chaleur fournie par chauffage électrique nous permettra, en même temps, d'émettre une conclusion relative à la possibilité de stabiliser le régime de reforming « combustion sans flamme » par simple récupération des calories contenues dans les gaz chauds sortant du tube.

4° Il reste ensuite à trouver des catalyseurs industriels suffisamment *résistants* et *actifs*.

Nous tenons à faire remarquer, à ce propos, que la recherche des catalyseurs *actifs* doit comporter, d'une part, l'étude de la catalyse de la combustion lente et, d'autre part, l'étude de la catalyse du cracking.

Il nous semble, en effet, que la formation de proportions élevées d'hydrogène n'est pas due

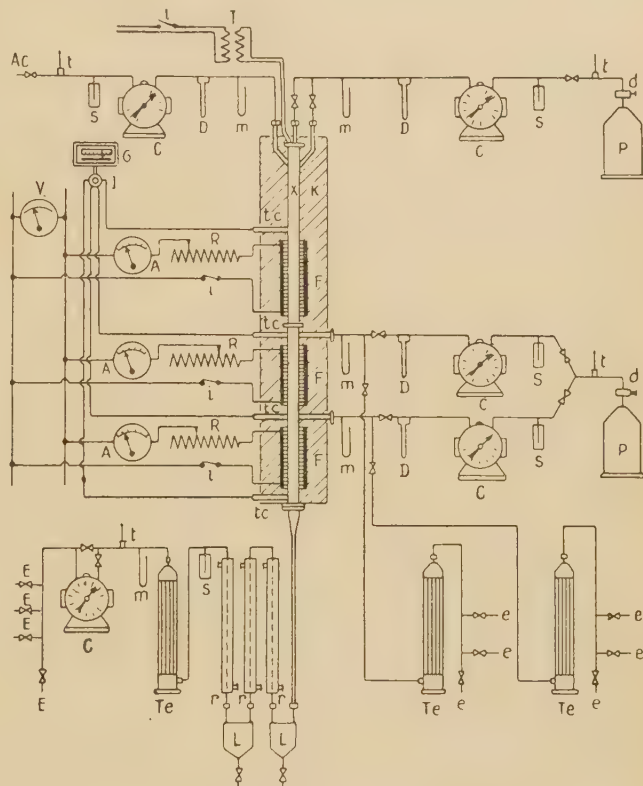


FIG. 20. — Schéma d'ensemble du nouvel appareillage proposé

A. Ampèremètres. — Ac. Air comprimé. — C. Compteurs à gaz. — D. Débitmètres. — E. Sorties des gaz (prises d'échantillons principales). — F. Fours électriques. — G. Galvanomètre (indicateur des températures). — I. Commutateur tétrapolaire. — K. Enveloppe en amiante du tube de cracking. — L. Réservoirs collecteurs des produits liquides résultant de la combustion et du cracking. — P. Propane (bombes à propane liquéfié). — R. Rhéostats. — S. Soupapes de sûreté. — T. Transformateur électrique (pour le circuit de la spirale d'allumage). — Te. Tours d'épuration des mélanges gazeux produits. — V. Voltmètre. — X. Tube de cracking (reforming). — d. Détendeurs. — e. Sorties des gaz (prises d'échantillons secondaires). — i. Interrupteurs. — m. Manomètres. — r. Réfrigérants à eau. — t. Thermomètres. — tc. Couples thermo-électriques.

uniquement à une plus forte dégradation thermique mais est aussi intimement liée aux réactions de combustion lente elles-mêmes. Nous nous basons, en l'occurrence, sur l'observation que la production de teneurs élevées en hydrogène a toujours été accompagnée de celle de fortes proportions d'oxyde de carbone et de très faibles pourcentages d'anhydride carbonique.

Il serait donc nécessaire d'utiliser des cata-

lyseurs actifs *spécifiques* dans les deux zones de l'appareil : dans la zone de combustion lente un catalyseur favorable à son développement et, par conséquent, à la formation de produits d'oxydations intermédiaires (aldéhydes, peroxydes, peracides) et dans la zone de cracking une masse catalytique favorisant les réactions de dégradation thermique de l'excès du propane. Cette dernière masse catalytique devrait, en outre, activer la réaction de formation du « gaz bleu », pour faciliter ainsi l'élimination des éventuels dépôts de carbone.

Notre nouvel appareil nous permettra d'étudier séparément la catalyse de la combustion lente et celle du cracking grâce aux tubulures latérales prévues, qui rendront possibles des prises d'essais séparées aussi bien après la zone de combustion lente qu'après la zone de cracking.

5° Une dernière remarque, à caractère général, s'impose encore : les résultats que nous avons obtenus au cours de nos essais semblent indiquer que l'obtention de mélanges gazeux à la fois très riches en hydrogène ( $H_2 = 20$  à  $25\%$ ) et en calories (P.C. =  $4\,000$  à  $4\,500$  kcal/m<sup>3</sup>), par mise en œuvre d'un simple procédé de reforming « combustion sans flamme » monophasé, n'est pas possible. Un enrichissement « à froid » avec du propane non réformé serait donc nécessaire pour ramener le pouvoir calorifique des gaz les plus riches en hydrogène, obtenus par reforming, à la valeur désirée.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] FAJANS K. — *Ber.*, 1920, **53**, 643 et 1922, **55**, 2826.
- [2] RICE F. O. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1959.
- [3] WIBAUT J. P. — *Chim. et Ind.*, n° spécial, mai 1923, 178.
- [4] FRANCIS A. W. — *Ind. Eng. Chem.*, 1928, **20**, 277.
- [5] BONE W. A. et WHEELER R. V. — *J. Chem. Soc.*, 1902, **81**, 535.
- [6] HAGUE E. N. et WHEELER R. V. — *J. Chem. Soc.*, 1929, **132**, 378.
- [7] EGLOFF G. — *The reactions of pure hydrocarbons*, New York, 1937, 56.
- [8] BONE W. A. et COWARD H. F. — *J. Chem. Soc.*, 1908, **93**, 1197.
- [9] YAMAGUTI Y. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1927, **2**, 289.  
EGLOFF G. — *The reactions of pure hydrocarbons*, New York, 1937, 54.
- [10] PADOVANI C. — *Chim. et Ind.*, n° spécial, mars 1931, 317.
- [11] NENITESCU C. D. — *Tratat elementar de Chimie organică*, Bucarest, 1942, T. 1, 221.
- [12] SMITH H. M., GRANDONE P. et RALL H. T. — *Bur. of Mines. Rept. of Invest.*, 1931, 3143.  
FREY et HEPP. — *The Science of Petr.*, 1938, III, 1944.
- [13] *Petr. Process*, 1948, **3**, 215.  
HAENSEL et STERBA. — *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 1914.
- [14] PETERS K. et MEYER K. — *Brenn. Chem.*, 1929, **10**, 324.
- [15] WIELAND H. — *Ber.*, 1912, **45**, 2615.
- [16] SABATIER P. et SENDERENS J. B. — *Ann. Chim. Phys.*, 1905, **4**, 319 et 433.
- [17] SCHENCK R., KRÄGELOH F., EISENSTECKEN F. et KLAS H. — *Z. Anorg. Chem.*, 1927, **164**, 145.
- [18] KUSNETZOW M. — *Ber.*, 1907, **40**, 2871.
- [19] SLATER W. E. — *J. Chem. Soc.*, 1916, **109**, 160.
- [20] NORRIS J. F. et THOMSON G. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 3108.
- [21] HERNDON L. R. et REID E. E. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 3066.
- [22] HUGEL G. et SZAYNA A. — *Ann. Off. Nat. Comb. Liq.*, 1926, **1**, 781.
- [23] GAULT H. et HESSEL F. A. — *Ann. Chim. Phys.*, 1924, **2**, 319.
- [24] FREY F. E. et SMITH D. F. — *Ind. Eng. Chem.*, 1928, **20**, 948.
- [25] HURD C. D. et SPENCE L. U. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 3353.
- [26] PEASE R. N. et DURGAN E. S. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 2715.
- [27] CALINGAERT G. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 130.  
EGLOFF G. — *The reactions of pure hydrocarbons*, New York, 1937, 185.
- [28] FREY F. E. et HEPP H. J. — *Ind. Eng. Chem.*, 1933, **25**, 441.
- [29] EGLOFF G. — *The reactions of pure hydrocarbons*, New York, 1937, 189.
- [30] KEMBALL C. et TAYLOR H. S. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 345.
- [31] KUSNETZOW M. — *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1905, **37**, 455.
- [32] BRADLEY M. J. et PARR S. W. — *Chem. Met. Eng.*, 1922, **27**, 737.  
EGLOFF G. — *The reactions of pure hydrocarbons*, New York, 1937, 404.
- [33] HEPP H. J., SPESSARD E. P. et RANDALL J. H. — *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 2531.
- [34] VAN PESKI A. J. — *Br. ang.*, 18 janv. 1928, 315 et 193. *Brit. Chem. Abstr.*, 1929, **B**, 770.
- [35] MATIGNON C., KLING et FLORENTIN. — *C. R. Ac. Sc.*, 1932, **194**, 1040.
- [36] FREY F. E. et HUPPKE W. F. — *Ind. Eng. Chem.*, 1933, **25**, 54.
- [37] EGLOFF G. — *The reactions of pure hydrocarbons*, New York, 1937, 193.
- [38] EGLOFF G. — *Ibid.*, p. 673.
- [39] TANATAR S. — *Ber.*, 1899, **32**, 1965.
- [40] IPATIEW W. et HUHN W. — *Ber.*, 1903, **36**, 2014.
- [41] BERTHELOT M. P. E. — *C. R. Ac. Sc.*, 1899, **129**, 483.
- [42] IPATIEW W. — *Ber.*, 1902, **35**, 1057.
- [43] TANATAR S. — *Z. Phys. Chem.*, 1902, **41**, 735.
- [44] IPATIEW W. — *Ber.*, 1910, **43**, 3387.
- [45] DOJARENKO M. — *Ber.*, 1926, **59**, 2933.

- [46] HENDERSON V. E. et JOHNSTON J. F. A. — *J. Pharmacology*, 1931, **43**, 89.
- [47] WILLSTÄTTER R. et BRUCE J. — *Ber.*, 1907, **40**, 3979 et 4456.
- [48] ROZANOV N. A. — *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1924, **61**, 2291. *Chem. Abstr.*, 1930, **24**, 3763.
- [49] FREY F. E. — *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 198.
- [50] KAZANSKY B. A. et PLATE A. F. — *Ber.*, 1934, **67**, 1023.
- [51] JONES D. T. — *J. Chem. Soc.*, 1915, **107**, 1582.
- [52] IPATIEFF V. N. et KOMARESKY V. I. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 922.
- [53] WILLSTÄTTER R. et BRUCE J. — *Ber.*, 1907, **40**, 3979 et 4456.
- [54] WHEELER R. V. et WOOD W. L. — *J. Chem. Soc.*, 1930, **133**, 1819.
- [55] HURD C. D. et GOLDSBY A. R. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1812.
- [56] DUNSTAN A. E., HAGUE E. N. et WHEELER R. V. — *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 307.
- [57] SABATIER P. et SENDERENS J. B. — *C. R. Ac. Sc.*, 1897, **124**, 616, 1358 et 1900, **131**, 267.
- [58] LIDOFF A. P. et KUSNEZOFF M. I. — *J. Chem. Soc.*, 1906, **90 II**, 201 et *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1905, **37**, 940.
- [59] RUTALA O. et IPATIEW W. — *Ber.*, 1913, **46**, 1748.
- [60] IPATIEW W. — *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1906, **38**, 63.
- [61] SABATIER P. et SENDERENS J. B. — *C. R. Ac. Sc.*, 1902, **134**, 1127.
- [62] MAILHE A. et RENAUDIE. — *C. R. Ac. Sc.*, 1930, **191**, 851.
- [63] MAILHE A. — *J. Usines à Gaz*, 1930, **54**, 289.
- [64] HURD C. D. et SPENCE L. U. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 3561.
- [65] IPATIEW W. — *Ber.*, 1903, **36**, 2003.
- [66] HURD C. D. et EILERS L. K. — *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 776.
- [67] HEPP H. J. et FREY F. E. — *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 827.
- [68] BERTHELOT M. P. E. — *Ann. Chim. Phys.*, 1866, **9**, 385 et 445.
- [69] KATO Y. et AIKAWA H. — *J. Electrochem. Ass. Japan*, 1935, **3**, 261 et *Chem. Abstr.*, 1936, **30**, 2555.
- [70] ROUSSEAU G. — *C. R. Ac. Sc.*, 1893, **117**, 164.
- [71] SABATIER P. et SENDERENS J. B. — *C. R. Ac. Sc.*, 1900, **131**, 187.
- [72] FISCHER F., PETERS K. et KÖCH H. — *Brenn. Chem.*, 1929, **10**, 383.
- [73] MOISSAN H. et MOUREU Ch. — *C. R. Ac. Sc.*, 1896, **122**, 1240.
- [74] ALEXANDER H. — *Ber.*, 1899, **32**, 2381.
- [75] HILPERT S. — *Ges. Abhandl. Kennt. Kohle*, 1917, **1**, 271.  
EGLOFF G. — *The reactions of pure hydrocarbons*, New York, 1937, 425.
- [76] *Ibid.*, 422.
- [77] ZELINSKY N. D. — *C. R. Ac. Sc.*, 1923, **177**, 882.
- [78] EGLOFF G. — *The reactions of pure hydrocarbons*, New York, 1937, 480.
- [79] BROOKS B. T. — *Ind. Eng. Chem.*, 1926, **18**, 518.
- [80] ZANETTI J. E. et EGLOFF G. — *Ind. Eng. Chem.*, 1917, **9**, 350.
- [81] SMITH C. et LEWCOCK W. — *J. Chem. Soc.*, 1912, **101**, 1453.
- [82] ZANETTI J. E. et KANDELL M. — *Ind. Eng. Chem.*, 1921, **13**, 208.
- [83] OGLIATI A. — *Ber.*, 1894, **27**, 3385.
- [84] FRIEDEL C. et CRAFTS J. M. — *J. Chem. Soc.*, 1882, **41**, 115.
- [85] PEYTRAL E. — *Bull. Soc. Chim.*, 1921, **29**, 44.
- [86] RITTMAN W. F., BYRON O. et EGLOFF G. — *Ind. Eng. Chem.*, 1915, **7**, 1019.
- [87] DARMOIS M. — *Chim. et Ind.*, n° spécial, août 1929, 252.
- [88] COBB J. W. et DUFTON S. F. — *Gas world*, 1918, **69**, 128.  
EGLOFF G. — *The reactions of pure hydrocarbons*, New York, 1937, 530.
- [89] KOSAKA Y. et OSHIMA Y. — *Proc. Int. Conf. on Bitum Coal*, Carnegie Inst. of Techn., Pittsburg, 1926, 463.  
EGLOFF G. — *The reactions of pure hydrocarbons*, New York, 1937, 535.
- [90] GOOD G. M., VOGÉ H. H. et GREENSFELDER B. S. — *Ind. Eng. Chem.*, 1947, **39**, 1032.
- [91] GREENSFELDER B. S. et VOGÉ H. H. — *Ind. Eng. Chem.*, 1945, **37**, 514.
- [92] GREENSFELDER B. S., VOGÉ H. H. et GOOD G. M. — *Ind. Eng. Chem.*, 1945, **37**, 1168.
- [93] GREENSFELDER B. S., VOGÉ H. H. et GOOD G. M. — *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 2573.
- [94] THOMAS C. L. — *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 2564.
- [95] VOGÉ H. H., GOOD G. M. et GREENSFELDER B. S. — *Ind. Eng. Chem.*, 1946, **38**, 1033.
- [96] WHITMORE F. C. — *Chem. Eng. News*, 1948, **26**, 668.
- [97] RICE F. O. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 3035.
- [98] KOSSIAKOFF A. et RICE F. O. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 590.
- [99] THOMSON J. J. — *Chem. News*, 1911, **103**, 265.
- [100] RICE F. O. et RICE K. K. — *The aliphatic free radicals*, Baltimore, 1935.  
NENITESCU C. D. — *Tratat elementar de Chimie Organică*, Bucarest, 1942, **T. 1**, 221.
- [101] VOGÉ H. H. et GOOD G. M. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 593.
- [102] GREENSFELDER B. S. et VOGÉ H. H. — *Ind. Eng. Chem.*, 1945, **37**, 983.
- [103] GAULT H. et ALTCHIDJIAN Y. — *Ann. Chim. Phys.*, 1924, **2**, 209.
- [104] SUNDGREN A. — *Ann. Off. Nat. Comb. Liq.*, 1930, **5**, 35.
- [105] WHITMORE F. C. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3274.
- [106] BARTLETT P. D., CONDON F. E. et SCHNEIDER A. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1531.
- [107] WHITMORE F. C. et STALHY E. E. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 4153.
- [108] BLOCH H. S., PINES H. et SCHMERLING L. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 153.
- [109] HSIEH M. S. et TOWNEND D. T. A. — *J. Chem. Soc.*, 1939, 337 et 341.
- [110] KANE G. P., CHAMBERLAIN E. A. C. et TOWNEND D. T. A. — *J. Chem. Soc.*, 1937, 436.
- [111] KANE G. P. et TOWNEND D. T. A. — *Proc. Roy. Soc. A*, 1937, **160**, 174.
- [112] MACCORMAC M. et TOWNEND D. T. A. — *J. Chem. Soc.*, 1938, 238.
- [113] MACCORMAC M. et TOWNEND D. T. A. — *J. Chem. Soc.*, 1940, 143 et 151.

- [114] TOWNEND D. T. A. et CHAMBERLAIN E. A. C. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 1936, **154**, 95.
- [115] TOWNEND D. T. A. et CHAMBERLAIN E. A. C. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 1937, **158**, 415.
- [116] TOWNEND D. T. A. et MACCORMAC M. — *J. Inst. Petr. Techn.*, 1939, **25**, 459.
- [117] TOWNEND D. T. A. et MANDLEKAR M. R. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 1933, **141**, 484.
- [118] TOWNEND D. T. A. et MANDLEKAR M. R. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 1934, **143**, 168.
- [119] MACCORMAC M. — *Gas light and coke*, Comm. G. R. B., 38 et *Gas World*, 1948, **128**, 890.
- [120] NENITESCU C. D. — *Tratat elementar de Chimie Organică*, Bucarest, 1942, T. 1, 227.
- [121] AUDIBERT E. — *Colloques internationaux du C. N. R. S.*, XVI, Paris, 1948, 166.
- [122] SPENCE K. et TOWNEND D. T. A. — *Colloques internationaux du C. N. R. S.*, XVI, Paris, 1948, 113.
- [123] PEASE R. N. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 1779; 1929, **51**, 1839 et 1935, **57**, 2296.
- [124] POPE J. C., DYKSTRA F. J. et EDGAR G. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1875, 2203 et 2213.
- [125] BONE W. A. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 1932, **137**, 243.
- [126] BONE W. A. et ANDREW G. W. — *J. Chem. Soc.*, 1905, **87**, 1232 et 1906, **89**, 652.
- [127] BONE W. A. et WHEELER R. V. — *J. Chem. Soc.*, 1903, **83**, 1074 et 1904, **85**, 1637.
- [128] CALLENDAR. — *Engineering*, 1927, **123**, 147.  
GRIGNARD. — *Traité de Chimie Organique*, Masson, 1935, T. III, 37.
- [129] DUMANOIS et MONDAIN-MONVAL. — *C. R. Ac. Sc.*, 1928, **187**, 892 et 1929, **189**, 761.
- [130] DUMANOIS, MONDAIN-MONVAL et QUANQUIN. — *C. R. Ac. Sc.*, 1931, **192**, 1158.
- [131] GRÜN A., ULBRICH E. et WIRTH T. — *Ber.*, 1920, **53**, 987.
- [132] MOUREU Ch., DUFRAISSE Ch. et CHAUX R. — *C. R. Ac. Sc.*, 1927, **184**, 413.
- [133] LEWIS J. S. — *J. Chem. Soc.*, 1927, **130**, 1555; 1930, **133**, 58 et 2241.
- [134] CHAVANNE. — *Chim. et Ind.*, n° spécial, mars 1931, 120.
- [135] NORRISH R. G. W. — *Colloques Internationaux du C. N. R. S.*, XVI, Paris, 1948, 16.
- [136] *Ind. du Pét.*, 1947, 106.
- [137] GOUFFE A. et GAUDRY H. — *C. R. 64° Cong. de l'Ind. du Gaz*, Pau, juin 1947, 615.
- [138] RIESZ C. H., KOMAREWSKY V. I., KANE L. J., ESTES F. et LURIE P. C. — *Am. Gas Assoc. Monthly*, 1946, **28**, 159.
- [139] PIGNOT A. et PELLIEUX J. — *C. R. 64° Cong. de l'Ind. du Gaz*, Pau, juin 1947, 299.
- [140] *Am. Gas Assoc. Monthly*, 1948, **30**, 7.
- [141] HORSFIELD S. W. — *Am. Gas Assoc. Monthly*, 1948, **30**, 9 et 39.
- [142] RIESZ C. H., BATCHELDER H. R. et LURIE P. C. — *Am. Gas Assoc. Monthly*, 1948, **30**, 17.
- [143] RIESZ C. H., LURIE P. C. et FIRST J. J. — *Am. Gas Assoc. Monthly*, 1948, **30**, 17.
- [144] RIESZ C. H., PELICAN T. L. et KOMAREWSKY V. I. — *Oil and Gas J.*, 1944, **43**, 105.  
HAENSEL et STERBA. — *Ind. Eng. Chem.*, 1948, **40**, 1660.
- [145] REED R. M. — *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.*, 1945, **41**, 453.

#### OUVRAGES CONSULTÉS

- GRIGNARD V. — *Traité de Chimie organique*, Paris, Masson, 1935, t. III, chp. « Hydrocarbures saturés : Oxydation », pp. 37 et suiv.; « Stabilité, Décomposition », pp. 43 et suiv.
- HURD C. D. — *The Pyrolysis of Carbon Compounds*, New-York, 1929. Chp. « Aliphatic Hydrocarbons », pp. 45 et suiv.; « Cyclic Hydrocarbons », pp. 87 et suiv.
- NELSON W. L. — *Petroleum Refinery Engineering*, New-York et Londres, 1941. Chp. « Thermal Decomposition (cracking) », pp. 288, etc.
- PASCAL P. — *Traité de Chimie minérale*, Paris, Masson, 1931. T. I. Chp. « La combustion et la détonation des mélanges gazeux », par LAFFITTE P., pp. 299 et suiv.
- ROHMAN A., KRAPPE J. M. — *Handbook Butane-Propane Gases*, Los Angeles, 1942. 3° édit.
- SEMENOFF N. — *Chemical Kinetics and Chain Reactions*, Oxford, 1935. Chp. « The theory of the oxidation of hydrocarbons and aldehydes », pp. 358 et suiv.

# DEUXIÈME THÈSE

---

*PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ*

---

## LA CONVERSION DES HYDROCARBURES PAR L'OXYGÈNE, LA VAPEUR D'EAU ET L'ANHYDRIDE CARBONIQUE EN VUE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE DE L'HYDROGÈNE

---

*Vu et approuvé :*

Paris, le 1<sup>er</sup> Mars 1951

*Le Doyen de la Faculté des Sciences*

A. CHATELET.

*Vu et Permis d'imprimer :*

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

JEAN SARRAILH.





